MEMOIRS

OF THE

COLLEGE OF SCIENCE

KYOTO IMPERIAL UNIVERSITY

SERIES A

VOL. VII, NO. 4

JUNE 1924

KYOTO

Projective Differential Geometry of Non-Developable Surfaces. II.

By

Jôyô Kanitani.

(Received May 18, 1923)

CHAPTER. III.

RECIPROCAL LINES.

1. Consider points

$$\left.\begin{aligned}
\rho &= \frac{\partial x}{\partial u} + \alpha x, \\
\sigma &= \frac{\partial x}{\partial v} + \beta x, \\
y &= D\sigma - D'\rho, \\
z &= D'\sigma - D''\rho, \\
\tau &= \frac{1}{2}\left\{\frac{\partial y}{\partial v} - \frac{\partial z}{\partial v} + \beta y - \alpha z\right\} + \gamma x,
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

where α, β, γ are analytic functions of u, v in the domain R.

The points ρ, σ, y and z are on the tangent plane of the given surface at the point x.

From (1) we have

$$| x\ \rho\ \sigma\ \tau | = -1.$$

Therefore, the points x, ρ, σ, τ are not coplanar. In other words, the point τ does not lie on the tangent plane at x.

By the same method as in **chap. II.** we can see that (x_i, y_i, z_i, τ_i) $(i=1, 2, 3, 4)$ are four independent systems of the solutions of the completely integrable system of the linear partial differential equations

$$
\begin{aligned}
&\frac{\partial x}{\partial u}=-D'y+Dz-\alpha x,\\
&\frac{\partial x}{\partial v}=-D''y+D'z-\beta x,\\
&\frac{\partial y}{\partial u}=\left\{D'\left(B-\frac{\partial D}{\partial v}+D'\alpha\right)-D\left(C''-\frac{\partial D''}{\partial u}+D'\beta\right)\right\}y\\
&\quad-\left\{D'\left(C-\frac{\partial D}{\partial u}+D\alpha\right)-D\left(B-\frac{\partial D'}{\partial u}+D\beta\right)\right\}z-\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}x,\\
&\frac{\partial y}{\partial v}=\tau+\left\{D''\left(B-\frac{\partial D}{\partial v}+D'\alpha\right)-D'\left(C''-\frac{\partial D''}{\partial u}+D'\beta\right)\right\}y\\
&\qquad-\left\{D''\left(C-\frac{\partial D}{\partial u}+D\alpha\right)-D'\left(B-\frac{\partial D'}{\partial u}+D\beta\right)\right\}z\\
&\qquad-(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}+\gamma)x,\\
&\frac{\partial z}{\partial u}=-\tau+\left\{D'\left(C''-\frac{\partial D'}{\partial v}+D''\alpha\right)-D\left(B''-\frac{\partial D''}{\partial v}+D''\beta\right)\right\}y\\
&\qquad-\left\{D'\left(B-\frac{\partial D}{\partial v}+D'\alpha\right)-D\left(B-\frac{\partial D}{\partial u}+D'\beta\right)\right\}z\\
&\qquad-(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\gamma)x,\\
&\frac{\partial z}{\partial v}=\left\{D''\left(C''-\frac{\partial D'}{\partial v}+D''\alpha\right)-D'\left(B''-\frac{\partial D''}{\partial v}+D''\beta\right)\right\}y\\
&\quad-\left\{D''\left(B-\frac{\partial D}{\partial v}+D'\alpha\right)-D'\left(C''-\frac{\partial D''}{\partial u}+D'\beta\right)\right\}z-\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}x,
\end{aligned}
\qquad (2)
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \tau}{\partial u}=&\alpha\tau+(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}_{\alpha,\beta})(D''y-D'z)\\
&-(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}+\Theta_{\alpha,\beta}+\gamma-\theta)(D'y-Dz)\\
&-\left\{\frac{\partial}{\partial v}\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-\frac{\partial}{\partial u}(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}+\gamma)+\frac{1}{2}\left|\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}\ D_u\ D\right|\right.\\
&\quad-\left|\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}\ \mathfrak{C}\ D\right|-\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\frac{\partial\beta}{\partial u}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{\partial D}{\partial v}-\frac{1}{2}\frac{\partial D'}{\partial u}\right.\\
&\quad\left.\left.+D\beta-D'\alpha\right)+2\gamma\alpha\right\}x.
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \tau}{\partial v}=&\beta\tau+(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}+\theta-\Theta_{\alpha,\beta}-\gamma)(D''y-D'z)\\
&-(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})(D'y-Dz)\\
&-\left\{\frac{\partial}{\partial v}(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\gamma)-\frac{\partial}{\partial u}\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}+\frac{1}{2}\left|\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}D_v\,D\right|\right.\\
&\quad-\left|\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}\ \mathfrak{B}\ D\right|-\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\frac{\partial\beta}{\partial u}\right)\left(\frac{1}{2}\frac{\partial D'}{\partial v}-\frac{1}{2}\frac{\partial D''}{\partial u}\right.\\
&\quad\left.\left.+D'\beta-D''\alpha\right)+2\gamma\beta\right\}x,
\end{aligned}
$$

where

$$\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}=A+Ba-C\beta-D\left(\frac{\partial\beta}{\partial u}-\alpha\beta\right)+D'\left(\frac{\partial\alpha}{\partial u}-\alpha^2\right),$$

$$\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}=A'+B'a-C\quad \beta'+\frac{1}{2}D\left(\frac{\partial\beta}{\partial v}-\beta^2\right)+\frac{1}{2}D''\left(\frac{\partial\alpha}{\partial u}-\alpha^2\right)$$
$$+\frac{1}{2}D'\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\frac{\partial\beta}{\partial u}\right),$$

$$\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}=A''+B''a-C''\beta-D'\left(\frac{\partial\beta}{\partial v}-\beta^2\right)+D''\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\alpha\beta,\right),$$

$$\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}=L+2\mathfrak{B}a-2\mathfrak{C}\beta,$$

$$\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}=L'+2\mathfrak{B}'a-2\mathfrak{C}'\beta,$$

$$\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta}=L''+2\mathfrak{B}''a-2\mathfrak{C}''\beta,$$

$$\Theta_{\alpha,\beta}=\frac{1}{2}\frac{\partial^2 D}{\partial v^2}-\frac{\partial^2 D'}{\partial u\partial v}+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 D''}{\partial u^2}-\frac{1}{4}\begin{vmatrix}D_u & D_v & D\\ \end{vmatrix}+\frac{\partial}{\partial v}\left(D\beta-D'\alpha\right)$$
$$-\frac{\partial}{\partial u}\left(D'\beta-D''\alpha\right).$$

In virtue of (1), higher derivatives of x may be expressed by linear functions of x, y, z, τ.

Let

$$\frac{\partial^{i+j}x}{\partial u^i\partial v^j}=p_{ij}\tau+q_{ij}y+r_{ij}z+s_{ij}x.$$

Then we have from (1)

$$\left.\begin{aligned}
&p_{20}=-D,\quad p_{11}=-D',\quad p_{20}=-D'',\\
&q_{20}=-(2C'-B-D\beta),\\
&r_{20}=C-Da,\\
&q_{11}=-(C''-D'\beta),\\
&r_{11}=(B-D'\alpha),\\
&q_{02}=-(B''-D''\beta),\\
&r_{02}=(2B'-C''-D''\alpha),\\
&s_{20}=D'\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-D\left(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\gamma\right)-\frac{\partial\alpha}{\partial u}+\alpha^2,\\
&s_{11}=\frac{1}{2}\left(D''\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\frac{\partial\beta}{\partial u}+2\alpha\beta+2D'\gamma\right),
\end{aligned}\right|$$

$$s_{02}=D''\Big(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}+\gamma\Big)-D'\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\frac{\partial\beta}{\partial v}+\beta^2,$$

$$p_{30}=-\Big(C+\frac{\partial D}{\partial u}\Big),$$

$$p_{21}=-\Big(B+\frac{\partial D'}{\partial v}\Big),$$

$$r_{12}=-\Big(C''+\frac{\partial D'}{\partial v}\Big),$$

$$r_{03}=-\Big(B''+\frac{\partial D''}{\partial v}\Big),$$

$$\left.\begin{aligned}
q_{30}=&\frac{\partial}{\partial u}\Big(p_{21}+\frac{\partial D}{\partial v}\Big)-\beta p_{30}+2q_{20}(\mathfrak{B}D'-D\mathfrak{C}'')+2r_{20}(\mathfrak{B}D''-\mathfrak{C}''D')\\
&-DD'(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)+D(D''\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}-D'\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})-(Ds_{11}+D's_{20})\\
&-(Dq_{20}q_{11}+D'q_{20}r_{11}+D'q_{11}r_{20}+D''r_{20}r_{11}),\\
r_{30}=&-\frac{\partial}{\partial u}\Big(p_{30}+\frac{\partial D}{\partial u}\Big)+ap_{30}+2q_{20}(D\mathfrak{B}-D'\mathfrak{C})\\
&+2r_{20}(D'\mathfrak{B}-\mathfrak{C}D'')+D^2(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)-D(D'\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})\\
&+2Ds_{20}+Dq_{20}^2+2D'q_{20}r_{20}+D''r_{20}^2,\\
q_{21}=&\frac{\partial}{\partial v}\Big(p_{21}+\frac{\partial D}{\partial v}\Big)-\beta p_{21}+2q_{20}(\mathfrak{C}''D'-D\mathfrak{B}'')+2r_{20}(\mathfrak{C}''D''\\
&-D'\mathfrak{B}'')-D\,D''\,(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)+D(D''\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\\
&-(D''s_{20}+Ds_{02})-(Dq_{20}q_{02}+D'\,q_{20}r_{02}+D'r_{20}q_{02}+D''r_{20}r_{02})\\
=&\frac{\partial}{\partial u}\Big(p_{12}+\frac{\partial D'}{\partial v}\Big)-\beta p_{21}+2q_{11}(\mathfrak{B}D'-D\mathfrak{C}''),\\
&+2r_{11}(\mathfrak{B}D''-D'\mathfrak{C}'')-D'^2(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)+D'(D''\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}-D'\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})\\
&-2D's_{11}-(Dq_{11}^2+2D'q_{11}r_{11}+D''r_{11}^2),\\
r_{21}=&-\frac{\partial}{\partial v}\Big(p_{30}+\frac{\partial D}{\partial u}\Big)+ap_{12}+2q_{20}(D\mathfrak{C}''-D'\mathfrak{B})+2r_{20}(D'\mathfrak{C}''\\
&-D''\mathfrak{B})+DD'(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)-D(D'\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\\
&+D's_{20}+Ds_{11}+Dq_{20}r_{11}+D'q_{20}r_{11}+D'q_{11}r_{20}+D''r_{11}r_{20},\\
q_{12}=&\frac{\partial}{\partial u}\Big(r_{03}+\frac{\partial D''}{\partial v}\Big)-\beta r_{12}+2r_{02}(D'\mathfrak{B}-D\mathfrak{C}'')+r_{02}(D''\mathfrak{B}-D'\mathfrak{C}'')\\
&-D'D''(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)+D''(D''\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}-D'\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})\\
&-(D's_{02}+D''s_{11})-(Dq_{11}r_{02}+D'r_{11}r_{02}+D'q_{11}r_{02}+D''r_{11}r_{02}),
\end{aligned}\right\}\quad(3)$$

$$
\begin{aligned}
r_{12}=&-\frac{\partial}{\partial u}\left(p_{12}+\frac{\partial D''}{\partial u}\right)+\alpha p_{12}+2q_{02}\,(D\mathfrak{B}-D'\mathfrak{C})+2r_{02}(D'\mathfrak{B}\\
&-D''\mathfrak{C}'')+D\,D''\,(\theta-\Theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)-D''(D\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})\\
&+(Ds_{02}+D''\,s_{20})+D\,q_{20}\,q_{02}+D'q_{02}r_{20}+D'\,q_{20}r_{02}+D''\,q_{20}r_{20}\\
=&-\frac{\partial}{\partial v}\left(p_{21}+\frac{\partial D'}{\partial u}\right)+\alpha p_{12}+2q_{11}\,(D\mathfrak{C}''-D'\mathfrak{B})+2r_{11}\,(D'\mathfrak{C}''\\
&-D''\mathfrak{B})+D'^2\,(\theta-\Theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)-D'\,(D'\,\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}-D\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\\
&+2D's_{11}+Dq_{11}{}^2+2D'q_{11}r_{11}+D''\gamma_{11}{}^2,\\
q_{03}=&\frac{\partial}{\partial v}\left(p_{03}+\frac{\partial D''}{\partial v}\right)-\beta p_{03}+q_{02}\,(D'\mathfrak{C}''-D\mathfrak{B}'')+2r_{02}\,(D''\,\mathfrak{C}''\\
&-D'\mathfrak{B}'')-D''^2\,(\theta-\Theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)+D''\,(D''\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}-D'\,\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\\
&-2D''s_{02}-(Dq_{02}{}^2+2D'q_{02}r_{02}+D''r_{02}{}^2),\\
r_{03}=&-\frac{\partial}{\partial v}\left(p_{12}+\frac{\partial D''}{\partial u}\right)+\alpha p_{03}+2q_{02}\,(D\,\mathfrak{C}''-D'\mathfrak{B})+2r_{02}(D'\mathfrak{C}''\\
&-D''\mathfrak{B})+D'\,D''\,(\theta-\Theta_{\alpha,\beta}-2\gamma)-D''(D'\,\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}-D\,\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\\
&+D's_{02}+D''s_{11}+Dq_{11}q_{02}+D'r_{11}q_{02}+D'r_{02}q_{11}+D''r_{11}r_{02},\\
p_{40}=&\frac{\partial}{\partial u}p_{30}+\alpha p_{30}-r_{30},\\
p_{31}=&\frac{\partial}{\partial v}p_{30}+\beta p_{30}+q_{30},\\
p_{22}=&\frac{\partial}{\partial v}p_{21}+\beta_{f\,21}+q_{21},\\
p_{13}=&\frac{\partial}{\partial u}p_{03}+\alpha p_{03}-r_{03},\\
p_{04}=&\frac{\partial}{\partial v}p_{03}+\beta p_{03}+q_{03}.
\end{aligned}
$$

In the vicinity of a point (u, v) in the domain R, we have

$$
\begin{aligned}
&x\,(u+du,\,v+dv)\\
&=x(u,v)+\left(du\frac{\partial}{\partial u}+dv\frac{\partial}{\partial u}\right)v(u,v)\\
&\quad+\frac{1}{2}\left(du\frac{\partial}{\partial u}+dv\frac{\partial}{\partial v}\right)^2x(u,v)\\
&\quad+\frac{1}{6}\left(du\frac{\partial}{\partial u}+dv\frac{\partial}{\partial v}\right)^3x(u,v)\\
&\quad+\frac{1}{24}\left(du\frac{\partial}{\partial u}+dv\frac{\partial}{\partial u}\right)^4x(u,v)\\
&\quad+\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
&= x\left[1-\kappa+\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}s\\2\end{matrix}\right\}+\cdots\cdots\right]\\
&\quad+y\left[-D'du-D''dv+\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}+\frac{1}{6}\left\{\begin{matrix}q\\3\end{matrix}\right\}+\cdots\cdots\right.\\
&\quad+z\left[Ddu+D'dv+\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}+\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}r\\3\end{matrix}\right\}+\cdots\cdots\right]\\
&\quad+\tau\left[-\frac{1}{2}(Ddu^2+2D'du\,dv+D''dv^2+\frac{1}{6}\left\{\begin{matrix}p\\3\end{matrix}\right\}\right.\\
&\qquad\left.+\frac{1}{24}\left\{\begin{matrix}p\\4\end{matrix}\right\}+\cdots\cdots\right]\\
&= x\left[1-\kappa+\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix}s\\2\end{matrix}\right\}+\cdots\cdots\right]\\
&\quad+\rho\left[du-\frac{1}{2}\left(D'\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}+D''\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}\right)-\frac{1}{6}\left(D'\left\{\begin{matrix}q\\3\end{matrix}\right\}+D''\left\{\begin{matrix}r\\3\end{matrix}\right\}\right)\right.\\
&\qquad\left.+\cdots\cdots\right]\\
&\quad+\sigma\left[dv+\frac{1}{2}\left(D\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}+D'\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}\right)+\frac{1}{6}\left(D\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}+D'\left\{\begin{matrix}r\\3\end{matrix}\right\}\right)\right.\\
&\qquad\left.+\cdots\cdots\right]\\
&\quad+\tau\left[-\frac{1}{2}(Ddu^2+2D'du\,dv+D''dv^2)+\frac{1}{6}\left\{\begin{matrix}p\\3\end{matrix}\right\}+\frac{1}{24}\left\{\begin{matrix}p\\4\end{matrix}\right\}\right.\\
&\qquad\left.+\cdots\cdots\right],
\end{aligned}
\tag{3}
$$

where

$$\kappa = a\,du+\beta dv,$$

$$\left\{\begin{matrix}p\\n\end{matrix}\right\} = \sum_{i=o}^{n} {}_nC_i p_{n-i,i} du^{n-i}dv^i,$$

etc.

Let w_i $(i=0, 1, 2\ 3, 8)$ be projective coordinates referred to the tetrahedron of reference with vertices at the points v, ρ, σ, τ. In virtue of (4), projective coordinates of any point of the given surface in the vicinity of the point x (u, v) referred to this tetrahedron of reference, are given by the equations

$$\left.\begin{aligned}
w_0&=1-\kappa+\frac{1}{2}\begin{Bmatrix}s\\2\end{Bmatrix}+\cdots\cdots,\\
w_1&=du-\frac{1}{2}\left(D'\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L''\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)-\frac{1}{6}\left(L'\begin{Bmatrix}q\\3\end{Bmatrix}+L''\begin{Bmatrix}r\\3\end{Bmatrix}\right)\\
&\quad+\cdots\cdots,\\
w_2&=dv+\frac{1}{2}\left(D\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L'\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)+\frac{1}{6}\left(D\begin{Bmatrix}q\\3\end{Bmatrix}+L'\begin{Bmatrix}r\\3\end{Bmatrix}\right)\\
&\quad+\cdots\cdots,\\
w_3&=-\frac{1}{2}(Ddu^2+2L'du\,dv+D''dv^2)+\frac{1}{6}\begin{Bmatrix}p\\3\end{Bmatrix}+\frac{1}{24}\begin{Bmatrix}p\\4\end{Bmatrix}\\
&\quad+\cdots\cdots,
\end{aligned}\right\}(5)$$

if the unit point be properly chosen.

Let us now introduce non-homogeneous coordinates by putting

$$\xi=\frac{w_1}{w_0},\quad \eta=\frac{w_2}{w_0},\quad \zeta=\frac{w_3}{w_0}.$$

Then we have from (5)

$$\left.\begin{aligned}
\xi&=du-\frac{1}{2}\left(L'\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L''\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)+\kappa du-\frac{1}{6}\left(D'\begin{Bmatrix}q\\3\end{Bmatrix}+D''\begin{Bmatrix}r\\3\end{Bmatrix}\right)\\
&\quad-\frac{\kappa}{2}\left(D'\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L''\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)-du\left(\frac{1}{2}\begin{Bmatrix}s\\2\end{Bmatrix}-\kappa^2\right)+\cdots\cdots,\\
\eta&=dv+\frac{1}{2}\left(D\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L'\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)+\kappa dv+\frac{1}{6}\left(D\begin{Bmatrix}q\\3\end{Bmatrix}+D'\begin{Bmatrix}r\\3\end{Bmatrix}\right)\\
&\quad+\frac{\kappa}{2}\left(D\begin{Bmatrix}q\\2\end{Bmatrix}+L'\begin{Bmatrix}r\\2\end{Bmatrix}\right)-dv\left(\frac{1}{2}\begin{Bmatrix}s\\2\end{Bmatrix}-\kappa^2\right)+\cdots\cdots,\\
\zeta&=-\frac{1}{2}(Ddu^2+2D'du\,dv+D''dv^2)+\frac{1}{6}\begin{Bmatrix}p\\3\end{Bmatrix}-\frac{\kappa}{2}(Ddu^2\\
&\quad+2D'dudv+D''dv^2)+\frac{1}{24}\begin{Bmatrix}p\\4\end{Bmatrix}+\frac{\kappa}{6}\begin{Bmatrix}p\\3\end{Bmatrix}+\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}\begin{Bmatrix}s\\2\end{Bmatrix}\right.\\
&\quad\left.-\kappa^2\right)(Ddu^2+2D'dudv+D''dv^2)+\cdots\cdots,
\end{aligned}\right\}(6)$$

Therefore, we can develope ζ in a paver series of ξ, η of the form

$$\left.\begin{aligned}\zeta=&a_{20}\xi^2+a_{11}\xi\eta+a_{02}\eta^2\\&+a_{30}\xi^3+a_{21}\xi^2\eta+a_{12}\xi\eta^2+a_{03}\eta^3\\&+a_{40}\xi^4+a_{31}\xi^3\eta+a_{22}\xi^2\eta^2+a_{13}\xi\eta^3+a_{04}\eta^4+\cdots\cdots\end{aligned}\right\}(7)$$

Substituting the values of ξ, η, ζ given by (6) in (7), and equating the coefficients of the terms of the same degree with respect to u and v in both sides of the resulting equation, we can determine the coefficients in (7).

First, comparing the terms of the second degree with respect to u and v in both sides of (7), we have

$$a_{20}=-\frac{D}{2},\quad a_{11}=-D',\quad a_{02}=-\frac{D''}{2}.$$

Next, comparing the terms of the third degree with respect to u and v in both sides of (7), we have

$$a_{30}du^3+a_{21}du^2dv+a_{12}dudv^2+a_{03}dv^3=\frac{1}{6}\left(3\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}du-3\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}dv+\left\{\begin{matrix}p\\3\end{matrix}\right\}\right)+\frac{\kappa}{2}(Ddu^2+2D'dudv+D''dv^2).$$

Therefore, in virtue of (3), we get

$$a_{30}=\frac{1}{3}\mathfrak{C},\quad a_{21}=\mathfrak{B},\quad a_{12}=\mathfrak{C}'',\quad a_{03}=\frac{1}{3}\mathfrak{B}''.$$

Finally, comparing the terms of the third degree with respect to u and v in both sides of (7), we have

$$\begin{aligned}&a_{40}du^4+a_{31}du^3dv+a_{22}du^2dv^2+a_{13}dudv^3+a_{04}dv^4\\&=\frac{1}{24}\left(4\left\{\begin{matrix}r\\3\end{matrix}\right\}du-4\left\{\begin{matrix}q\\3\end{matrix}\right\}dv+\left\{\begin{matrix}p\\4\end{matrix}\right\}\right)\\&-\frac{1}{4}\left\{\begin{matrix}s\\2\end{matrix}\right\}(Ddu^2+2D'dudv+D''dv^2)\\&-\frac{1}{8}\left(D\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}^2+2D'\left\{\begin{matrix}q\\2\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}+D''\left\{\begin{matrix}r\\2\end{matrix}\right\}^2\right.\\&\left.-\frac{\kappa}{6}\left[\left\{\begin{matrix}p\\3\end{matrix}\right\}+2(\mathfrak{C}du^3+3\mathfrak{B}du^2dv+3\mathfrak{C}''dudv^2+\mathfrak{B}''dv^3)\right]\right.\end{aligned}$$

$$-\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix} q \\ 2 \end{matrix}\right\}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{C} & dv^2 \\ D' & \mathfrak{C}' & -dudv \\ D'' & \mathfrak{C}'' & du \end{vmatrix} \quad -\frac{1}{2}\left\{\begin{matrix} r \\ 2 \end{matrix}\right\}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{B} & dv^2 \\ D' & \mathfrak{B}' & -dudv \\ D'' & \mathfrak{B}'' & du^2 \end{vmatrix}.$$

In virtue of (3), the right hand side of this equation is equal to

$$\frac{1}{12}\left(du\frac{\partial}{\partial u}+dv\frac{\partial}{\partial v}-4\kappa\right)\left(\mathfrak{C}du^3+3\mathfrak{B}du^2dv+3\mathfrak{C}''du^2dv+\mathfrak{B}''dv^3\right)$$

$$+\frac{1}{8}\left\{Ddu^2+2D'du\,dv+D''dv^2\right\}$$

$$\times\left\{\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{C} \\ D' & \mathfrak{C}' \end{vmatrix}du^2+\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{C} \\ D'' & \mathfrak{C}'' \end{vmatrix}dudv+\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix} D' & \mathfrak{C}' \\ D'' & \mathfrak{C}'' \end{vmatrix}dv^2\right.$$

$$\left.-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{B} \\ D' & \mathfrak{B}' \end{vmatrix}du^2-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{B} \\ D'' & \mathfrak{B}'' \end{vmatrix}dudv-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix} D' & \mathfrak{B}' \\ D'' & \mathfrak{B}'' \end{vmatrix}dv^2\right\}$$

$$-\frac{1}{8}(\theta_{\alpha,\beta}+2\gamma)(Ddu^2+2Ddu\,dv+D''dv^2)^2$$

$$-\frac{1}{8}\left\{\frac{\partial D}{\partial v}du^2+2\frac{\partial D'}{\partial v}du\,dv+\frac{\partial D''}{\partial v}dv^2\right\}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{C} & dv^2 \\ D' & \mathfrak{C}' & -du\,dv \\ D'' & \mathfrak{C}'' & du^2 \end{vmatrix}$$

$$+\frac{1}{8}\left\{\frac{\partial D}{\partial u}du^2+2\frac{\partial D'}{\partial u}du\,dv+\frac{\partial D''}{\partial u}dv^2\right\}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{B} & dv^2 \\ D' & \mathfrak{B}' & -du\,dv \\ D'' & \mathfrak{B}'' & du^2 \end{vmatrix}$$

$$+\frac{1}{4}\left\{D\,du^2+2\,D'\,du\,dv+D''\,dv^2\right\}\begin{vmatrix} D & \mathfrak{L}_{\alpha,\beta} & dv^2 \\ D' & \mathfrak{L}_{\alpha,\beta} & -du\,dv \\ D'' & \mathfrak{L}_{\alpha,\beta} & dv^2 \end{vmatrix}.$$

Therefore, denoting φ_n the terms of n–th the degree with respect to ξ and η in the development of ζ, we have

$$\varphi_2=-\frac{1}{2}(D\xi^2+2D'\xi\eta+D''\eta^2),$$

$$\varphi_3=\frac{1}{3}(\mathfrak{C}\xi^3+3\mathfrak{B}\xi^2\eta+3\mathfrak{C}''\xi\eta^2+\mathfrak{B}''\eta^3),$$

$$\varphi_4=\frac{1}{12}\Big\{\xi\Big(\frac{\partial\mathfrak{C}}{\partial u}\xi^2+3\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial u}\xi^2\eta+3\frac{\partial\mathfrak{C}''}{\partial u}\xi\eta^2+\frac{\partial\mathfrak{B}''}{\partial u}\eta^3\Big)$$
$$\eta\Big(\frac{\partial\mathfrak{C}}{\partial v}\xi^3+3\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial v}\xi^2\eta+3\frac{\partial\mathfrak{C}''}{\partial v}\xi\eta^2+\frac{\partial\mathfrak{B}''}{\partial v}\eta^3\Big)\Big\}$$
$$-\frac{1}{3}\Big(\alpha\xi+\beta\eta\Big)\varphi_3-\frac{1}{2}\Big(\Theta_{\alpha,\beta}+2\gamma\Big)\varphi_2^2$$
$$-\frac{1}{4}\varphi_2\Big\{\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix}D&\mathfrak{C}\\D'&\mathfrak{C}'\end{vmatrix}\xi^2+\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix}D&\mathfrak{C}\\D''&\mathfrak{C}''\end{vmatrix}\xi\eta+\frac{\partial}{\partial v}\begin{vmatrix}D'&\mathfrak{C}'\\D''&\mathfrak{C}''\end{vmatrix}\eta^2$$
$$-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix}D&\mathfrak{B}\\D'&\mathfrak{B}'\end{vmatrix}\xi^2-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix}D&\mathfrak{B}\\D''&\mathfrak{B}''\end{vmatrix}\xi\eta-\frac{\partial}{\partial u}\begin{vmatrix}D'&\mathfrak{B}'\\D''&\mathfrak{B}''\end{vmatrix}\eta^2\Big\}$$
$$-\frac{1}{8}\Big(\frac{\partial D}{\partial v}\xi^2+2\frac{\partial D'}{\partial v}\xi\eta+\frac{\partial D''}{\partial v}\eta^2\Big)\begin{vmatrix}D&\mathfrak{C}&\eta^2\\D'&\mathfrak{C}'&-\xi\eta\\D''&\mathfrak{C}''&\xi^2\end{vmatrix}$$
$$+\frac{1}{8}\Big(\frac{\partial D}{\partial u}\xi^2+2\frac{\partial D'}{\partial u}\xi\eta+\frac{\partial D''}{\partial u}\eta^2\Big)\begin{vmatrix}D&\mathfrak{B}&\eta^2\\D'&\mathfrak{B}'&-\xi\eta\\D''&\mathfrak{B}''&\xi^2\end{vmatrix}$$
$$-\frac{1}{2}\varphi^2\begin{vmatrix}D&\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}&\eta^2\\D'&\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}&-\xi\eta\\D''&\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta}&\xi^2\end{vmatrix}\Big\}\quad(9)$$

2. From (9) we can see that any quadric which has contact of the second order with the give surface at the point x is of the form

$$\zeta=\varphi_2+\zeta(\lambda\xi+\mu\eta+\nu\zeta),$$

referring to the non-homogeneous coordinates introduced in **n° 1,** which give, for the development of ζ to the terms of the fourth degree inclusive,

$$\zeta=\varphi_2+\varphi_2(\lambda\xi+\mu\eta)+\varphi_2(\lambda\xi+\mu\eta)2+\nu{\varphi_2}^2.$$

The projection from the point τ of the curve of the intersection of the ξ–η plane, *i. e.*, the tangent plane at x, has for its equation

$$o=\varphi_3-\varphi_2(\lambda\xi+\mu\eta)+\varphi_4-\varphi_2(\lambda\xi+\mu\eta)^2-\nu{\varphi_2}^2+\cdots\cdots\cdots$$

Hence this curve has a triple point at the origin and the tangents at this point are given by the equation

$$\varphi_3-\varphi_2(\lambda\xi+\mu\eta)=o.$$

For these three tangents to coincide, λ and μ must satisfy the equation

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{3}(\mathfrak{C}k^3+3\mathfrak{B}k^2+3\mathfrak{C}''k+\mathfrak{B}'')+\frac{1}{2}(Dk^2+2D'k+D'')(\lambda k+\mu)=0,\\
&\mathfrak{C}k^2+2\mathfrak{B}k+\mathfrak{C}''+(Dk+D')(\lambda k+\mu)+\frac{1}{2}\lambda(Dk^2+2D'k+D'')=0,\\
&\mathfrak{C}k+\mathfrak{B}+\frac{1}{2}D(\lambda k+\mu)+\lambda(Dk+D')=0,
\end{aligned}\right\}(10)$$

where $k=\dfrac{\xi}{y}$.

The system of the equations (10) is equivalent to the system

$$\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{C}k+\mathfrak{B}+\frac{1}{2}D(\lambda k+\mu)+\lambda(Dk+D')=0,\\
&\mathfrak{B}k+\mathfrak{C}''+\frac{1}{2}D'(\lambda k+\mu)+\frac{1}{2}\mu(Dk+D')+\frac{1}{2}\lambda(D'k+D'')=0,\\
&\mathfrak{C}''k+\mathfrak{B}''+\frac{1}{2}D''(\lambda k+\mu)+\mu(D'k+D'')=0.
\end{aligned}\right\}(11)$$

Multiply the first equation (11) by D'', the second of it by $-2D'$, the third of it by D, and add them, then we have, in virtue of the equations (11) and (22) **chap. 1**,

$$(\lambda k+\mu)=o.$$

Therefore the system (11) is equivalent to the system

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{C}k^3+\mathfrak{B}k^2-\mu k(Dk+D')=0,\\ &2\mathfrak{B}k^2+2\mathfrak{C}''k+\mu k(Dk+D')-\mu(D'k+D'')=0.\\ &\mathfrak{C}'k+\mathfrak{B}''+\mu(D'k+D'')=0. \end{aligned}\right\}(12)$$

From (12) we have

$$\mathfrak{C}k^3+3\mathfrak{B}k^2+3\mathfrak{C}''+\mathfrak{B}''=0.$$

Therefore, we know that if the tangents at the triple point coincide, they must coincide with one of the tangents defined by the equation

$$\mathfrak{C}\xi^3+3\mathfrak{B}\xi^2\eta+3\mathfrak{C}''\xi\eta^2+\mathfrak{B}''\eta^3=0,$$

which are called *the tangents of the quadric osculatin* by Darboux[1]. Hence the equation

$$\mathfrak{C}du^3+3\mathfrak{B}\,lu^2dv+3\mathfrak{C}''dudv^3+\mathfrak{B}''d^{\,3}=0$$

gives the Darboux's *curve of the quadric osculation.*

3. If the tangents at the said triple point themselves are those of the quadric osculation, λ and μ must be equal to zero. Therefore, the quadric Q given by the equation

$$\zeta=\varphi_2+\nu\zeta^2 \quad \ldots\ldots\ldots(13)$$

has the following properties :—

1° It has contact of the second order with the given surface S at the point x, and accordingly, intersects with S at a curve of which the point x is a triple point.

2° The tangents of the curve of intersection of S and Q at the point x are those of the quadric osculation.

We shall call this quadric the *semi-canonical qaudric*. From (13) we know that there are ∞^1 semi-canonical quadrics at a point of S.

Referring to the homogeneous co-ordinates introduced in **n°1**, the equation of the semi-cononical quadric Q is

---

[1] Bull. sci. math. Fr. ser. 2 vol. 4 p. 385 (1880).

$$w_3 w_0 = -\frac{1}{2}(Dw_1^2 + 2D'w_1w_2 + D''w_2^2) + \nu w_3^2.$$

The polar line of the point (o, a_1, a_2, o) with respect to Q is

$$(a_1D + a_2D')w' + (a_1D' + a_2D'')w_2 = 0$$

and that of the point $(b_0, 0, 0, b_3)$ is

$$b_3w_0 + b_0w_3 - 2\nu b_3w_3 = 0.$$

Therefore either of the lines $\rho\ \sigma$ ane $x\ \tau$ in the reciprocal polar of the other with respect to Q. We shall speak of the lines $\rho\ \sigma$ and $x\ \tau$ as the reciprocal line of the other.

4. When the point x moves on the given sufface the lines $\rho\ \sigma$ and $x\ \tau$ form congruences which are called respectively the congruence Γ and the congruence Γ' by Green[1].

The points y and z lie on the line $\rho\ \sigma$. Hence if the point x moves so that line $\rho\ \sigma$ describes a developable surface, the points y, z, dy and dz necessarily lie in a plane ; accordingly, in virtue of (2),

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ dv & 0 & 0 & -\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}du - (\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} + \gamma)dv \\ -du & 0 & 0 & -(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} - \gamma)du - \mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}dv \end{vmatrix}$$

$$= -(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}du^2 + 2\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}dudv + \mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}dv^2) = 0. \quad \ldots \quad (14)$$

Therefore the net of curves given by (14) corresponds to the developable sulfaces of the congruence Γ.

The necessary and sufficient condition that this net may from a conjugate net is

$$D\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} - 2D'\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} + D''\mathfrak{A}_{\alpha,\beta} = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v} - \frac{\partial\beta}{\partial u}\right) = 0,$$

or

$$\frac{\partial\alpha}{\partial u} = \frac{\partial\beta}{\partial u}.$$

---

[1] Trans. Amer Math. Soc **20**, p. 79.

5. Let the point

$$\phi = y + \lambda z$$

be one of the focal points on the line $\rho\ \sigma$.

Then all the surfaces of the congruence I which contain the line $\rho\ \sigma$ have the tangent plane at ϕ common. In other words the points $\left(y, z, \frac{\partial \phi}{\partial u}, \frac{\partial \phi}{\partial v}\right)$, and accordingly, in virtue of (2), the points

$$\begin{matrix} & & y, & z, \\ \lambda\tau - \Big\{ & \mathfrak{A}_{\alpha,\beta} + \lambda(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} + \gamma) \Big\} & x, & \\ -\tau - \Big\{ & (\mathfrak{A}_{\alpha,\beta} - \gamma) + \lambda \mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} \Big\} & x & \end{matrix}$$

must be coplanar. Therefore, λ must satisfy the equation

$$\begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ \lambda & 0 & 0 & \mathfrak{A}_{\alpha,\beta} - \lambda(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta} + \gamma) \\ -1 & 0 & 0 & -(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} - \lambda\gamma) - \lambda \mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} \end{vmatrix} = 0,$$

or

$$\lambda^2 \mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} + 2\lambda \mathfrak{A}_{\alpha,\beta} + \mathfrak{A}_{\alpha,\beta} = 0,$$

6. If the point x moves so that line $x\ \tau$ describes a developable surface of the congruence I', the points x, τ, dx and $d\tau$ and acc ordingly, invirtue of (2) the points

$$\left.\begin{matrix} x, & \tau, & \rho\, du + \sigma\, dv, \\ \Big\{ (\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}) du + (\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}''_{\alpha,\beta}) dv \Big\} \rho & & \\ - \Big\{ (\mathfrak{A}_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}_{\alpha,\beta}) du - (\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}) du \Big\} \sigma & & \end{matrix}\right\} (15)$$

must be coplanar. But the points x, ρ, σ, τ are not coplanar. Therefore, the last two points of (15) must coincide with the point of the intersection of the line $\rho\ \sigma$ and the plane on which points (15) lie. Accordingly, we must have

$$(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}_{\alpha,\beta}) du^2 + 2(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}) du\, dv + (\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta} - \mathfrak{L}''_{\alpha,\beta}) dv^2 = 0 \ldots . (16)$$

Therefore, the net of the curves defined by (16) corresponds to the developable surfaces of the congruence I^{ν}.

The necessary and sufficient condition that this net form a conjugate net is

$$D(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})-2D'(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})+D''(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})$$
$$=-\left(\frac{\partial\alpha}{\partial v}-\frac{\partial\beta}{\partial u}\right)=0,$$

or

$$\frac{\partial\alpha}{\partial v}=\frac{\partial\beta}{\partial u}.$$

In the same manner as in **n°5**, we can see that in order that the point $\tau+\mu x$ may be one of the focal points on the line $x\tau$, the points

$$x, \qquad \tau,$$
$$(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}+\mu-\theta+\theta_{\alpha,\beta}+\gamma)\rho-(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}_{\alpha,\beta})\sigma,$$
$$(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})\rho+\left\{\mu-\theta+\theta_{\alpha,\beta}+\gamma-(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})\right\}$$

must be coplaner. Accordingly,

$$\mu=\theta-\theta_{\alpha,\beta}-\gamma\pm\sqrt{(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta})^2-(\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}_{\alpha,\beta})(\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}-\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta})}.$$

The harmonic conjugate of the point x with respect to the focal points is the point

$$\tau+(\theta-\theta_{\alpha,\beta}-\gamma)x.$$

If the two focal points coincide, this point itself is the focal point.

7. Now let us suppose the parameter curves to be asymptotic curves. In this case, have

$$D=D''=0 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (17)$$

Accordingly, in virtue of (21), (26) **chap. 1,**

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{C}'=\mathfrak{B}=\mathfrak{B}'=\mathfrak{C}''=\mathfrak{A}'=0,\\ D'^2=1.\end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots (18)$$

From the last equation of (18) we have

$$D'=\pm 1.$$

If $D'=-1$, then carry out the transformation

$$\overline{x}_i=e^{\frac{i\pi}{4}}x_i.$$

By this transformation, we have

$$\overline{D'}=-D'.$$

Therefore, we may suppose, without loss of generality, D' to be equal to 1.

If we make this supposition, we have

$$\left.\begin{array}{llll} B=\mathfrak{B}=0, & & B'=\mathfrak{B}'=0, & \\ C'=\mathfrak{C}'=0, & & C''=\mathfrak{C}''=0, & \\ B''=\mathfrak{B}'' & & C=\mathfrak{C}, & \\ & \theta=B''C, & & \\ L=-\dfrac{\partial C}{\partial v}, & & L'=0, & L''=\dfrac{\partial B''}{\partial u}, \\ \mathfrak{L}=-\dfrac{\partial C}{\partial v}-\dfrac{\theta_v}{\theta}C, & & \mathfrak{L}'=0, & \mathfrak{L}''=\dfrac{\partial B''}{\partial u}+\dfrac{\theta_u}{\theta}B'', \end{array}\right\} \quad (19)$$

from (17), (18) and their definitions.

Let us denote by R_u the ruled surface formed by tangents to the curve C_u ($v=$const.), and by R_v the similar parametric ruled surface.

The tangent plane at the point σ to R_v is determined by the points x, σ, $\dfrac{\partial\sigma}{\partial u}$. But we have from (2), (17), (18),

$$\frac{\partial\sigma}{\partial u}=\frac{\partial z}{\partial u}=-\tau-(\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}-\gamma)x.$$

Therefore, this plane contains the point τ. Similarly the tangent plane at the point ρ to R_u contains the point τ. Therefore, *the two tangents to R_u and R_v at the points ρ and σ respectively intersect at the line $x\ \tau$.* Green has defined reciprocal lines by this property.

In virtue of (17) and the definitions of the fundamental deter-

minants, the normal co-ordinates x_i $(i=1, 2, 3, 4)$ are solutions of the system of equations

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 x}{\partial u^2} &= C\frac{\partial x}{\partial v}+Ax, \\ \frac{\partial^2 x}{\partial v^2} &= B''\frac{\partial x}{\partial u}-A''x. \end{aligned}\right\} \cdots\cdots\cdots\cdots (20)$$

Accordingly, if the given surface is a ruled surface,

$$B'' \text{ or } C=0,$$

in other words,

$$\theta=0.$$

But θ is a relative invariant. Therefore, we know that *the necessary and sufficient condition for the ruled surface is* $\theta=0$.

From (17) and (20) we know that when

$$\alpha=-\frac{1}{2}\frac{B''_u}{B}, \qquad \beta=-\frac{1}{2}\frac{C_v}{C},$$

the lines $\rho\ \sigma$ and $x\ \tau$ are the directrices[1] of the first and second kind respectively, and that when

$$\alpha=\frac{1}{4}\frac{C''_u}{C}, \qquad \beta=\frac{1}{4}\frac{B''_v}{B},$$

the lines $\rho\ \sigma$ and $x\ \tau$ are the canonical edges[2] of the first and second kind respectively.

From the equations (9), (16), (17), (23), (33), and (36) in the **chap. 1,** and (1) in this chapter, we can easily see that when

$$\alpha = \lambda\frac{|\mathfrak{L}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_u}{\theta},$$

$$\beta = \lambda\frac{|\mathfrak{L}\ \mathfrak{B}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{\theta},$$

$$\gamma = \mu\theta+\nu\Theta,$$

where λ, μ, ν are constants, the line $\rho\ \sigma$ is an invariant line and the

---

[1] Wilcynshi, Trans. Amer. Math Soc. (**16**) 311 (1916).

[2] Green, loc. cit.

point τ is an invariant point. But in virtue of (17) and (19) when the parameter-curves are asymptotic lines,

$$-\frac{1}{2}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_u}{\theta}=-\frac{1}{2}\frac{B_u''}{B},$$

$$-\frac{1}{2}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{B}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{\theta}=-\frac{1}{2}\frac{C_v}{C},$$

$$-\frac{1}{4}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_u}{\theta}=\frac{1}{4}\frac{C_u''}{C},$$

$$-\frac{1}{4}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{\theta}=\frac{1}{4}\frac{B_v''}{B}.$$

Therefore we know that, *referring to any parameter-curves, the lines $\rho\ \sigma$ and $x\ \tau$ are directrices of the first and second respectively, if*

$$\alpha=-\frac{1}{2}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_u}{\theta},$$

$$\beta=-\frac{1}{2}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{B}\ D|}{\partial}+\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{\theta}$$

and they are canonical edges of the first and second kind respectively, if

$$\alpha=-\frac{1}{4}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{C}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_u}{\theta},$$

$$\beta=-\frac{1}{4}\frac{|\mathfrak{Q}\ \mathfrak{B}\ D|}{\theta}+\frac{1}{2}\frac{\theta_v}{\theta}.$$

8. Next, let us suppose that the parameter-curves form a conjugacte net.

In this case, we have

$$D'=0, \qquad (23)$$

accordingly,

$$\left.\begin{aligned} &D\,D''=-1,\\ &\frac{B}{D}=-\frac{B''}{D''},\quad \frac{C}{D}=-\frac{C''}{D''},\quad \frac{A}{D}=-\frac{A''}{D''}. \end{aligned}\right\}(24)$$

Let us put

$$\left.\begin{aligned} l&=\frac{B}{D}=-\frac{B''}{D''}, \quad m=-\frac{C}{D}=\frac{C''}{D''}, \\ n&=-\frac{A}{D}=\frac{A''}{D''}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Then

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathfrak{B}}{D}&=-\frac{\mathfrak{B}''}{D''}=\left(l-\frac{1}{2}\frac{\partial \log D}{\partial v}\right), \\ \frac{\mathfrak{C}}{D}&=-\frac{\mathfrak{C}''}{D''}=-\left(m+\frac{1}{2}\frac{\partial \log D}{\partial u}\right). \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

In virtue of the definition of the normal fundamental determinants, the normal co-ordinates x_i (i=1, 2, 3, 4) are the solutions of the equation

$$\frac{\partial^2 x}{\partial u \partial v}=l\frac{\partial x}{\partial u}+m\frac{\partial x}{\partial v}+nx.,$$

Therefore, if

$$\alpha=-m, \quad \beta=-l,$$

the line $\rho\ \sigma$ is the ray[1] of the point x.

Now let us put

$$H=-\frac{\mathfrak{A}_{-m,-l}}{D}, \qquad H'=\mathfrak{A}'_{-m,-l}, \qquad H''=\frac{\mathfrak{A}''_{-m,-l}}{D''}.$$

Then

$$\left.\begin{aligned} H&=n+l-\frac{\partial l}{\partial u}, \\ H'&=A'-\mathfrak{C}''m+\mathfrak{B}l+\frac{1}{2}D\left(\frac{\partial l}{\partial v}+l^2\right)-\frac{1}{2}D''\left(\frac{\partial m}{\partial u}+m^2\right), \\ H''&=n+lm-\frac{\partial m}{\partial v}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Therefore, H and H'' are Laplace-Darboux invariants.

From (14) and (27) we know that the ray-curve[2] is given by

---

[1], [2] Wilcynshi, loci. cit.

the equation

$$DHdu^2-2H'dudv-D''H''=0.$$

The condition for the conjugacy of the ray curves is

$$\frac{\partial m}{\partial v}=\frac{\partial l}{\partial u},$$

which is equivalent to

$$H-H''=0.^{(1)}$$

If

$$\alpha=m+\frac{\partial \log D}{\partial u},\quad \beta=l-\frac{\partial \log D}{\partial v},$$

then we have from (13), (23), (24), (25) and (26)

$$q_{20}=0,\ r_{20}=2\mathfrak{C},\ q_{02}=-2\mathfrak{B}'',\ r_{02}=0,\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(28)$$

$$\left.\begin{aligned}
&-\frac{\mathfrak{A}_{\alpha,\beta}}{D}=H+2\frac{\partial}{\partial u}(D\mathfrak{B}'')+4\mathfrak{B}''\mathfrak{C},\\
&\mathfrak{A}'_{\alpha,\beta}=H'-\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial v}+\frac{\partial\mathfrak{C}''}{\partial u}+2D''\mathfrak{B}^2-2D\mathfrak{C}''^2,\\
&\frac{\mathfrak{A}''_{\alpha,\beta}}{D''}=H''+2\frac{\partial}{\partial v}(D''\mathfrak{C})+4\mathfrak{B}''\mathfrak{C},\\
&-\frac{\mathfrak{L}_{\alpha,\beta}}{D}=\frac{\mathfrak{L}''_{\alpha,\beta}}{D''}=-\frac{\partial}{\partial u}(D\mathfrak{B}'')-\frac{\partial}{\partial v}(D''\mathfrak{C})+4\mathfrak{B}''\mathfrak{C},\\
&\mathfrak{L}'_{\alpha,\beta}=\frac{\partial\mathfrak{C}''}{\partial u}-\frac{\partial\mathfrak{B}}{\partial v}+2D''\mathfrak{B}^2-2D\mathfrak{C}''^2.
\end{aligned}\right\}(29)$$

From (28) we know that the points τ, $\frac{\partial^2 x}{\partial u^2}$, z, x, as well as the points τ, $\frac{\partial^2 x}{\partial v^2}$, y, x, are coplanar. But, since D' is equal to zero, the plane determined by the points $\frac{\partial^2 x}{\partial u^2}$, y, x, and that determined by the points $\frac{\partial^2 x}{\partial v^2}$, y, x are osculating planes at x of the curves C_u, C_v respectively which meet at x. Therefore, the line $x\ \tau$ is the axis[2] of x.

---

[1], [2] Wilcynshi, loc. cit.

From (16) and (29) we know that the axis-curves are given by the equation

$$D\left\{H+3\frac{\partial}{\partial u}(D\mathfrak{B}'')+\frac{\partial}{\partial v}(D''\mathfrak{C})\right\}du^2-2H'dudv$$
$$-D''\left\{H''+\frac{\partial}{\partial u}(D\mathfrak{B}'')+3\frac{\partial}{\partial v}(D\mathfrak{C}'')\right\}dv^2=0.$$

The condition for the conjugacy of the axis-curve is

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(m+\frac{\partial \log D}{\partial u}\right)=\frac{\partial}{\partial u}\left(l-\frac{\partial \log D}{\partial v}\right),$$

which is equivalent to

$$H-H''+2\frac{\partial^2 \log D}{\partial u\partial v}=0.$$

We shall now find another property of the conjugate net with conjugate axis-curve.

Consider a cone of the second order passing through the tangents drawn to the curves C_u, C_v at a point x at which they meet.

The equation of this cone is of the form

$$a_1\zeta^2+a_2\xi\eta+a_3\xi\zeta+a_4\eta\zeta=0,$$

referring to the non-homogeneous co-ordinates introduced in **n°1.**

Let

$$\alpha=m+\frac{\partial \log D}{\partial u},\quad \beta=l-\frac{\partial \log D}{\partial v}.$$

Then, in virtue of (6), (23), (24) and (28) non-homogeneous coordinates of points on the curves C_u and C_v passing through x, in the vicinity of x, are

$$\left.\begin{aligned}\xi&=du+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ \eta&=\frac{1}{6}Dq_{30}du^3+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\\ \zeta&=-\frac{1}{2}Ddu^2+\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\end{aligned}\right\}\ldots\ldots\ldots(30)$$

and

$$\left.\begin{aligned}\xi &= -\frac{1}{6}D''r_{03}dv^3, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \eta &= dv + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \zeta &= -\frac{1}{2}D''dv^2 + \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots,\end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots (31)$$

respectively.

From (30) and (31) we can see that when the said cone has the contact of the third order with both of the curves C_u, C_v at the point x, we must have

$$Dr_{03} + D''q_{30} = 0.$$

In virtue of (3), (23). (24) and (28), this equation is equivalent to the equation

$$H - H'' + 2\frac{\partial^2 \log D}{\partial u\, \partial v} = 0.$$

Therefore we have the following theorem :—

With any point P on a surface S as vertex, we can draw a cone of the second degree so that it has the contact of the second order at P with both of the curves of a conjugate net N on S which meet at P, if, and only if, the axis curves of N also form a conjugate net.

To be continued.

On the Reduction of Ideals.

By

Masazo Sono.

(Received Dec. 18, 1923)

This paper is intended to study the representation of ring-ideals as the cross-cut of others from a view of a chief-composition-series, and the main point is the following:—

When the elements of an ideal $\mathfrak{A}$ all belong to another $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$ is said to be *divisible* by $\mathfrak{B}$.

An ideal $\mathfrak{M}$ of a ring $\mathfrak{R}$ is called *maximal*, when there is no ideal, distinct from $\mathfrak{M}$ and $\mathfrak{R}$, which divides $\mathfrak{M}$.

The ideals of the ring $\mathfrak{R}$ are divided into two kinds: those which divide powers of $\mathfrak{R}$ belong to the second kind, and the others to the first kind. An ideal of the first kind is divisible by a finite number of maximal ideals of the first kind.

An ideal which is divisible by only one maximal ideal $\mathfrak{M}$ of the first kind divides a power of $\mathfrak{M}$, and this is named a *primary ideal* belonging to $\mathfrak{M}$.

An ideal of the first kind which is divisible by ν maximal ideals of the first kind is capable of representation as the cross-cut of ν primary ideals belonging to the respective maximal ideals.

PRELIMINARIES.

§ 1. When the elements of an ideal $\mathfrak{A}$ all belong to another $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{A}$ is said to *be divisible by* $\mathfrak{B}$, and this is denoted by $\mathfrak{A} \equiv 0 \ (\mathfrak{B})$.

In this case $\mathfrak{B}$ is called a *divisor* of $\mathfrak{A}$, and $\mathfrak{A}$ a *multiple* of $\mathfrak{B}$[1].

In ideals of an algebraic field *(Körper)*, if $\mathfrak{A} \equiv 0 \ (\mathfrak{B})$, $\mathfrak{A}$ can be represented as the product of $\mathfrak{B}$ and the third ideal. But for a general ring[2] this is not necessarily possible; in this sespect the definition of divisibility is extended.

The ideal $(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})$, derived from two ideals $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$, is called the *greatest common divisor* of $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$, and the cross-cut of $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$, i.e. the ideal consisting of the elements common to $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$ the *least commom multiple* of $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$. The latter is denoted by $[\mathfrak{A}, \mathfrak{B}]$.

We divide the ideals of a ring $\mathfrak{R}$ into two kinds: those which divide powers of $\mathfrak{R}$ belong to the *second kind*, and the others to the *first kind*.

§ 2. Let $\mathfrak{A}$ be an ideal divible by another, $\mathfrak{B}$. The ring, to which $\mathfrak{B}$ is reduced when we take the elements of $\mathfrak{B}$ with respect to the modulus $\mathfrak{A}$, is called the *quotient-ring*[3] of $\mathfrak{B}$ by $\mathfrak{A}$; and it is represented by the symbol $\mathfrak{B}/\mathfrak{A}$.

THEOREM[4]: *If $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{B}$ are two ideals of a ring, the quotient-rings $(\mathfrak{A}, \mathfrak{B})/\mathfrak{B}$ and $\mathfrak{A}/[\mathfrak{A}, \mathfrak{B}]$ are of the same type.*

§ 3. An ideal $\mathfrak{M}$ of a ring $\mathfrak{R}$ is called *maximal*[5], when there is no divisor of $\mathfrak{M}$, except $\mathfrak{M}$ and $\mathfrak{R}$.

When $\mathfrak{M}$ is maximal, the quotient-ring $\mathfrak{R}/\mathfrak{M}$ is a field, unless $\mathfrak{R}^2 \equiv 0 \ (\mathfrak{M})$; and conversely if $\mathfrak{R}/\mathfrak{M}$ is a field, $\mathfrak{M}$ is maximal[6]. So that we have

THEOREM: *If $\mathfrak{M}$ is a maximal ideal of the first kind, the quotient-ring $\mathfrak{R}/\mathfrak{M}$ is a field; and so conversely.*

N. B. A ring is difined by nine postulates; when a set $\mathfrak{K}$ of elements satisfies the following two postulates in addition to the nine, it is called a *field* (Körper): (i) there exists in $\mathfrak{K}$ an element U such

---

1 E. Noether, Math. Ann., **83**, 26 (1921).
2 These Memoirs **2**, 204 (1917).
3 These Memoirs, **2**, 213 (1917).
4 Loc. cit. p. 215.
5 Loc. cit. p. 214.
6 Loc. cit. p. 222.

that $UK=K$ for every element K of $\mathfrak{K}$; (ii) corresponding to every element A such that $CA \neq A$ for at least one element C of $\mathfrak{K}$, there exists in $\mathfrak{K}$ an element X for which $AX=U$, where U is the said element[1].

§ 4. Let

$$\mathfrak{R},\ \mathfrak{A}_1,\ \mathfrak{A}_2,\ldots\ldots\ldots$$

be a series of ideals of a ring $\mathfrak{R}$ in which each ideal is divisible by the preceding one, while there is no ideal divisible by $\mathfrak{A}_i$ and dividing $\mathfrak{A}_{i+1}$, except $\mathfrak{A}_i$ and $\mathfrak{A}_{i+1}$. This series is called a *chief-composition-series*[2], or simply a *chief-series* of the ring $\mathfrak{R}$. And also the series

$$\mathfrak{R},\ \mathfrak{A}_1,\ \mathfrak{A}_2,\ldots\ldots\ldots\mathfrak{A}_n$$

which consists of the first n terms of the above chief-series, is called a chief-series with the last term $\mathfrak{A}_n$.

THEOREM[4]: *Any two chief-series of a ring*

$$\mathfrak{R},\ \mathfrak{A}_1,\ \mathfrak{A}_2,\ldots\ldots\ldots\mathfrak{A}_n,$$

$$\mathfrak{R},\ \mathfrak{A}'_1,\ \mathfrak{A}'_2,\ldots\ldots\ldots\mathfrak{A}'_m\ (\mathfrak{A}_n=\mathfrak{A}'_m),$$

of which the last terms are the same, consist of the same number of terms, and lead to two sets of quotient-rings

$$\mathfrak{R}/\mathfrak{A}_1,\quad \mathfrak{A}_1/\mathfrak{A}_2,\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

$$\mathfrak{R}/\mathfrak{A}'_1,\quad \mathfrak{A}'_1/\mathfrak{A}'_2,\ldots\ldots\ldots\ldots,$$

which are identical with each other except as regards the sequence in which they occur.

THEOREM[4]: *If* $\mathfrak{A}_i$ *and* $\mathfrak{A}_{i+1}$ *are two consecutive terms of a chief-series, the quotient-ring* $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ *is either a field or not. When* $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ *is no field,* $\mathfrak{A}_i^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$.

In the present paper we study the ring-ideals under the condition that corresponding to an ideal there is one or more than one chief-series having it as the last term.

---

[1] Loc. cit. p. 205.

[2, 3] Loc. cit. p. 220.

[4] Loc. cit. p. 224.

REPRESENTATION OF IDEALS AS THE CROSS-CUT OF PRIMARY IDEALS.

§ 5. THEOREM[1]: *In two ideals* $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$ *of a ring* $\mathfrak{R}$, *if* $\mathfrak{B}\equiv 0\ (\mathfrak{A})$ *and the quotient-ring* $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ *is a field, the ideal* $\mathfrak{B}$ *is the cross-cut of* $\mathfrak{A}$ *and the maximal ideal* $\mathfrak{M}$ *of the first kind which is uniquely determined by the congruence*

$$\mathfrak{A}\mathfrak{M}\equiv 0\ (\mathfrak{B}).$$

Herein $\mathfrak{A}$ is assumed to be distinct from $\mathfrak{R}$.

Take an element a of $\mathfrak{A}$ which does not belong to $\mathfrak{B}$, and consider the ideal $\mathfrak{M}$ consisting of the elements X of the ring, which satisfy the congruence

$$a\mathrm{X}\equiv 0\ (\mathfrak{B}).$$

1° $\mathfrak{M}$ evidently contains all the elements of $\mathfrak{B}$, but no element of $\mathfrak{A}$, which does not belong to $\mathfrak{B}$; because, since $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ is a field, the product of two elements of $\mathfrak{A}$ is congruent (mod. $\mathfrak{B}$) to zero, when and only when at least one of them belongs to $\mathfrak{B}$. Therefore $\mathfrak{B}$ is the cross-cut of $\mathfrak{A}$ and $\mathfrak{M}$, i.e.

$$\mathfrak{B}=[\mathfrak{A}, \mathfrak{M}].$$

2° $\mathfrak{M}$ contains elements not belonging to $\mathfrak{A}$.

For, since $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ is a field, there exists in $\mathfrak{A}$ such an element U that

$$\mathrm{AU}\equiv \mathrm{A}\ (\mathfrak{B})$$

for every element A of $\mathfrak{A}$. And hence we have

$$a\rho\mathrm{U}\equiv a\rho\ (\mathfrak{B}),$$

or

$$a(\rho\mathrm{U}-\rho)\equiv 0\ (\mathfrak{B}),$$

where ρ denotes an element not belonging to $\mathfrak{A}$.

But $\rho\mathrm{U}-\rho\equiv -\rho\not\equiv 0\ (\mathfrak{A})$. $[\because \mathrm{U}\equiv 0\ (\mathfrak{A})]$

Therefore $\mathfrak{M}$ contains the element $(\rho\mathrm{U}-\rho)$ not belonging to $\mathfrak{A}$.

3° $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$.

---

[1] This is an extension of the theorem which has been given in the previous paper. These Memoirs, **3** 189 (1918).

For, if the product αR, R being an element of $\mathfrak{R}$, belongs to $\mathfrak{M}$, it must belong to $\mathfrak{B}$; indeed $\alpha \equiv 0$ $(\mathfrak{A})$, $[\mathfrak{A}, \mathfrak{M}]=\mathfrak{B}$. Therefore, the ideal consisting of the elements Y for which $\alpha Y \equiv 0$ $(\mathfrak{M})$ is coincident with $\mathfrak{M}$. But the quotient-rings $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})/\mathfrak{M}$ and $\mathfrak{A}/[\mathfrak{A}, \mathfrak{M}]$ are of the same type [§ 2], while $\mathfrak{B}=[\mathfrak{A}, \mathfrak{M}]$ and $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ is a field. Therefore, $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})/\mathfrak{M}$ is also a field; hence, if $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})$ were distinct from $\mathfrak{R}$, the ideal consisting of the elements Y which satisfy the congruence $\alpha Y \equiv 0$ $(\mathfrak{M})$ would contain elements not belonging to $\mathfrak{M}$, as can be shown similarly in 2°. This contradicts thc fact that it must coincide with $\mathfrak{M}$. Therefore, $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$.

4° $\mathfrak{M}$ is a maximal ideal of the first kind; because $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})/\mathfrak{M}$ is a field, while $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$. (by § 3, theorem.)

5° Since $\mathfrak{M}$ consists of the elements X which satisfy the congruence $\alpha X \equiv 0$ $(\mathfrak{B})$, if $\mathfrak{B}=[\mathfrak{A}, \mathfrak{N}]$, $\mathfrak{N} \equiv 0$ $(\mathfrak{M})$ and hence, if $\mathfrak{N}$ is maximal, $\mathfrak{N}=\mathfrak{M}$.

6° Take any element A of $\mathfrak{A}$. Since $\mathfrak{A}/\mathfrak{B}$ is a field and $\alpha \not\equiv 0$ $(\mathfrak{B})$, we can chose an element X so that $\alpha X \equiv A$ $(\mathfrak{B})$, or $A=\alpha X+B$, B being an element of $\mathfrak{B}$. Hence, we have

$$A\mathfrak{M}=(\alpha X+B)\mathfrak{M} \equiv 0 \ (\mathfrak{B}). \quad \therefore \quad \mathfrak{A}\mathfrak{M} \equiv 0 (\mathfrak{B}).$$

And if $\mathfrak{A}\mathfrak{M}' \equiv 0$ $(\mathfrak{B})$, evidently $\mathfrak{M}' \equiv 0$ $(\mathfrak{M})$. Therefore, $\mathfrak{M}$ is a maximal ideal of the first kind uniquely determined by the congruence $\mathfrak{A}\mathfrak{M} \equiv 0$ $(\mathfrak{B})$.

§ 6. THEOREM: *Let*

$$\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{A}_{i+1}, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{A}_{i+n}$$

be (n+1) consecutive terms of a chief-series of a ring $\mathfrak{R}$, *and let none of quotient-rings*

$$\frac{\mathfrak{A}_i}{\mathfrak{A}_{i+1}}, \quad \frac{\mathfrak{A}_{i+1}}{\mathfrak{A}_{i+2}}, \ldots\ldots, \quad \frac{\mathfrak{A}_{i+n-1}}{\mathfrak{A}_{i+n}}$$

be a field, i.e.

$$\mathfrak{A}^2_{i+j} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+j+1}), \ j=0,1,2,\ldots\ldots\ldots n-1.$$

Then, we have

$$\mathfrak{A}_i \mathfrak{A}_{i+n-1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+n}),$$

and consequently, $\mathfrak{A}_i^{n+1} \equiv 0$ $(\mathfrak{A}_{i+n})$.

Herein $\mathfrak{A}_i$ may be $\mathfrak{R}$. We prove this by induction.

1° The case n=2.

Take the ideal $(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2})$, then we have immediately

$$\mathfrak{A}_{i+2} \equiv 0 \pmod{(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2})}, \quad (\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2}) \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+1}),$$

while $\mathfrak{A}_i, \mathfrak{A}_{i+1}$ are consecutive terms of the chief-series. Therefore,

$$(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2}) = \text{either } \mathfrak{A}_{i+1} \text{ or } \mathfrak{A}_{i+2}.$$

If $(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2})$ were $= \mathfrak{A}_{i+1}$,

we should have

$$(\mathfrak{A}_i^2\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+2}, \mathfrak{A}_{i+2}) = (\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2}) = \mathfrak{A}_{i+1},$$

which contradicts the consequence

$$(\mathfrak{A}_i^2\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+2}, \mathfrak{A}_{i+2}) \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+2})$$

from the hypothesis. Therefore, we have

$$(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2}) = \mathfrak{A}_{i+2}.$$

$$\therefore \ \mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+2}).$$

2° From the assumption $\mathfrak{A}_{i+1}\,\mathfrak{A}_{i+n-1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+n})$ it follows that $\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+n-1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+n})$, if $\mathfrak{A}_i^2 \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+1})$. For

$$(\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+n-1}, \mathfrak{A}_{i+n}) = \mathfrak{A}_{i+n},$$

as can similarly be shown as before, and hence, $\mathfrak{A}_i\mathfrak{A}_{i+n-1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+n})$.

§ 7. Let

(1) $\mathfrak{R}, \mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \ldots\ldots, \mathfrak{A}_n$

be a chief-series of a ring $\mathfrak{R}$, and

(2) $$\frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{A}_1}, \quad \frac{\mathfrak{A}_1}{\mathfrak{A}_2}, \ldots\ldots, \frac{\mathfrak{A}_{n-1}}{\mathfrak{A}_n}$$

the set of quotient-rings derived from (1).

THEOREM: *If $\mathfrak{A}_n$ is an ideal of the second kind, i.e., if $\mathfrak{A}_n$ divides a power of $\mathfrak{R}$, none of the quotient-rings is a field; and so conversely.*

In other words: whether a given ideal $\mathfrak{A}$ belongs to the first kind or to the second kind, is determined by the existence or non-existence of the field in the set of quotient-rings derived from a chief-series with $\mathfrak{A}$ as the last term.

Proof. If $\mathfrak{R}^e \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_n)$ for a certain index e, the quotient-ring $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ can not be a field; because otherwise we should have, for an element α_i of $\mathfrak{A}_i$ which does not belong to $\mathfrak{A}_{i+1}$,

$$a_i^e \not\equiv 0 \ (\mathfrak{A}_{i+1}),$$

and consequently $\mathfrak{R}^e \not\equiv 0 \ (\mathfrak{A}_n)$.

If, conversely, none of the quotient-rings is a field, we have, by the last theorem, $\mathfrak{R}^{n+1} \equiv 0 \ (\mathfrak{A}_n)$.

§ 8. THEOREM: *If in set (2) of quotient-rings there are ν fields, the distinct maximal ideals of the first kind which are divisors of $\mathfrak{A}_n$ are ν in number.*

Let $\mathfrak{M}$ be a maximal ideal of the first kind which is a divisor of $\mathfrak{A}_n$. Beginning with $\mathfrak{A}_n$, examine the ideals $\mathfrak{A}_n$, $\mathfrak{A}_{n-1}$, ... in series (1), whether they are divisible by $\mathfrak{M}$, then we shall have the ideal $\mathfrak{A}_i$ such that

$$\mathfrak{A}_i \not\equiv 0 \ (\mathfrak{M}), \text{ while } \mathfrak{A}_{i+1} \equiv 0 \ (\mathfrak{M}).$$

And, since $\mathfrak{A}_i$, $\mathfrak{A}_{i+1}$ are consecutive terms of the chief-series, we have

$$[\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{M}] = \mathfrak{A}_{i+1}.$$

If $\mathfrak{A}_i = \mathfrak{R}$, evidently $\mathfrak{A}_{i+1} = \mathfrak{M}$ and $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ is a field (§ 3, theorem). If on the contrary $\mathfrak{A}_i \neq \mathfrak{R}$, the quotient $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ is of the same type as $(\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{M})/\mathfrak{M}$; and moreover $(\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{M}) = \mathfrak{R}$. Therefore $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ is also a field. Thus to a maximal ideal of the first kind which divides $\mathfrak{A}_n$ there corresponds one field in set (2).

If $\mathfrak{N}$ be another maximal ideal of the first kind which divides $\mathfrak{A}_n$, there corresponds to $\mathfrak{N}$ a field distinct from $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$. Indeed, if we had

$$\mathfrak{A}_i \not\equiv 0 \ (\mathfrak{N}), \quad \mathfrak{A}_{i+1} \equiv 0 \ (\mathfrak{N}),$$

it would be

$$[\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{N}] = \mathfrak{A}_{i+1}$$

and consequently $\mathfrak{N} = \mathfrak{M}$. [§ 5, 5°].

Therefore the number of maximal ideals of the first kind which divide $\mathfrak{A}_n$ is either equal or less than that of the fields in set (2).

If, conversely, $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ is a field, we have

$$\mathfrak{A}_{i+1} = [\mathfrak{A}_i, \ \mathfrak{M}],$$

$\mathfrak{M}$ being a maximal ideal of the first kind [§ 5], and evidently

$\mathfrak{A}_n \equiv 0$ $(\mathfrak{M})$. Let $\mathfrak{A}_{i+j}/\mathfrak{A}_{i+j+1}$ be another field in set (2), and

$$\mathfrak{A}_{i+j+1} = [\mathfrak{A}_{i+j},\ \mathfrak{N}] \quad (1 \leqq j > n-i-1).$$

Then we have

$$\mathfrak{A}_{i+j} \not\equiv 0 (\mathfrak{N}),\ \text{while}\ \mathfrak{A}_{i+j} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}),$$

and hence $\mathfrak{N} \neq \mathfrak{M}$.

Therefore if in set (2) of quotient-rings there are ν fields, the maximal ideals of the first kind which divide $\mathfrak{A}_n$ are at least ν in number.

The two results above obtained give the theorem.

The theorem may also be stated as follows:

An ideal of the first kind is divisible by a finite number of maximal ideals of the first kind; this number is equal to that of the fields in the quotient-rings derived from a chief-series having that ideal as the last term.

§ 9. Theorem: *If in set (2) of quotient-rings there is only one field, $\mathfrak{A}_n$ is of the first kind and divides a power of a maximal ideal of the first kind; this maximal ideal is a divisor of $\mathfrak{A}_n$. Conversely, if $\mathfrak{A}_n$ is of the first kind and a divisor of a power of a maximal ideal of the first kind, there is one and only one field in set (2).*

Let $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ be a field and the others no field. Then

$$\mathfrak{A}_{i+1} = [\mathfrak{A}_i,\ \mathfrak{M}],$$

where $\mathfrak{M}$ is a maximal ideal of first kind. Since $\mathfrak{N}/\mathfrak{A}_1$, $\mathfrak{A}_1/\mathfrak{A}_2$, ... $\mathfrak{A}_{i-1}/\mathfrak{A}_i$ are no fields by assumption, we have

$$\mathfrak{N}^{i+1} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i) \quad [\text{by § 6, theorem}],$$

and consequently $$\mathfrak{M}^{i+1} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i),$$

while $$[\mathfrak{A}_i,\ \mathfrak{M}] = \mathfrak{A}_{i+1}.$$

$$\therefore\ \mathfrak{M}^{i+1} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}).$$

And, moreover, $\mathfrak{A}_{i+1}/\mathfrak{A}_{i+2}, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{A}_{n-1}/\mathfrak{A}_n$ are no fields by supposition.

$$\therefore\ \mathfrak{A}_{i+1}^{n-i} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_n).$$

Therefore, we have

$$\mathfrak{M}^{(i+1)(n-i)} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_n).$$

Next, to prove the converse, let $\mathfrak{M}$ be a maximal ideal of first

kind and $\mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{A}_n)$. Since $\mathfrak{A}_n$ is assumed to be of the first kind, there must exist a field in set (2) [§ 7, theorem] ; hence, $\mathfrak{A}_n$ is divisible by a maximal ideal of the first kind [by the last theorem], and let it be $\mathfrak{N}$. If $\mathfrak{N} \neq \mathfrak{M}$, we should have

$$(\mathfrak{N},\ \mathfrak{M}) = \mathfrak{N},$$

whence follows

$$(\mathfrak{N},\ \mathfrak{M}^e) = \mathfrak{N}$$

from the theorem which will be given in § 11.

$$\therefore\quad (\mathfrak{N},\ \mathfrak{A}_n) = \mathfrak{N}\quad [\because\ \mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{A}_n)],$$

contradictory to the assumption that $\mathfrak{A}_n \equiv 0\ (\mathfrak{N})$. Therefore, $\mathfrak{N} = \mathfrak{M}$, i.e. $\mathfrak{M}$ is the only maximal ideal of the first kind which divides $\mathfrak{A}_n$; so that set (1) contains only one field.

N. B. Throughout this paper we denote by $\mathfrak{N}$ the ring in which ideals are treated.

§ 10. Definition. An ideal which is divisible by only one maximal ideal $\mathfrak{M}$ of the first kind is called a *primary ideal* belonging to $\mathfrak{M}$.

A primary ideal belonging to $\mathfrak{M}$ is of the first kind and divides a power of $\mathfrak{M}$, as immediately follows from the last two theorems, and conversely an ideal of the first kind which divides a power of a maximal ideal of the first kind is primary.

THEOREM: *Let $\mathfrak{P}$ be a primary ideal belonging to the maximal ideal $\mathfrak{M}$. If the product of two ideals $\mathfrak{A}$, $\mathfrak{B}$*

$$\mathfrak{A}\mathfrak{B} \equiv 0\ (\mathfrak{P}),$$

a power of $\mathfrak{A}$ or $\mathfrak{B}$ (or both) is divisible by $\mathfrak{P}$.

Let $\mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{P})$. If $\mathfrak{A} \equiv 0\ (\mathfrak{M})$, $\mathfrak{A}^e \equiv 0\ (\mathfrak{M}^e)$ and consequently $\mathfrak{A}^e \equiv 0\ (\mathfrak{P})$.

If, on the contrary, $\mathfrak{A} \not\equiv 0\ (\mathfrak{M})$, we have $(\mathfrak{A},\ \mathfrak{M}) = \mathfrak{N}$, whence it follows that

$$(\mathfrak{A}\mathfrak{N}^{e-1},\ \mathfrak{M}^e) = \mathfrak{N}^e.$$

For,
$$\mathfrak{N}^2 = (\mathfrak{A},\ \mathfrak{M})\mathfrak{N} = (\mathfrak{A}\mathfrak{N},\ \mathfrak{M}(\mathfrak{A},\ \mathfrak{M}))$$
$$= (\mathfrak{A}\mathfrak{N},\ \mathfrak{A}\mathfrak{M},\ \mathfrak{M}^2) = (\mathfrak{A}\mathfrak{N},\ \mathfrak{M}^2).$$
$$\mathfrak{N}^3 = (\mathfrak{A}\mathfrak{N},\ \mathfrak{M}^2)\mathfrak{N} = (\mathfrak{A}\mathfrak{N}^2,\ \mathfrak{M}^2(\mathfrak{A},\ \mathfrak{M}))$$

$$=(\mathfrak{A}\mathfrak{R}^2, \mathfrak{A}\mathfrak{M}^2, \mathfrak{M}^3)=(\mathfrak{A}\mathfrak{R}^2, \mathfrak{M}^3).$$

. . . . . .

$$\mathfrak{R}^e=(\mathfrak{A}\mathfrak{R}^{e-1}, \mathfrak{M}^e).$$

It follows from $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$ that $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{R}^{e-1}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$, while $\mathfrak{B}\mathfrak{M}^e\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$. Hencc, we have

$(\mathfrak{A}\mathfrak{R}^{e-1}, \mathfrak{M}^e)\mathfrak{B}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$, or $\mathfrak{R}^e\mathfrak{B}=0$ $(\mathfrak{M})$, and consequently $\mathfrak{B}^{e+1}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$.

It may happen in the case where $\mathfrak{A}\equiv 0$ $(\mathfrak{M})$ that $\mathfrak{B}^\lambda \not\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$ for every index λ even if $\mathfrak{A}\not\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$. In this respect the primary ideal above defined is different from what has been defined by Noether[1].

§ 11. Theorem: *Let $\mathfrak{M}$ be a maximal ideal of the first kind. Then from* $(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$ *and* $(\mathfrak{B}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$, *it follows that* $(\mathfrak{A}\mathfrak{B}, \mathfrak{M})=\mathfrak{R}$.

(As already stated, $\mathfrak{R}$ always denotes the ring in which ideals are treated.)

$$\mathfrak{R}^2=(\mathfrak{A}, \mathfrak{M})(\mathfrak{B}, \mathfrak{M})=(\mathfrak{A}\mathfrak{B}, \mathfrak{A}\mathfrak{M}, \mathfrak{B}\mathfrak{M}, \mathfrak{M}^2).$$

But $\mathfrak{R}^2\not\equiv 0$ $(\mathfrak{M})$,

since $\mathfrak{M}$ is of the first kind.

$$\therefore\ \mathfrak{R}=(\mathfrak{R}^2, \mathfrak{M})=(\mathfrak{A}\mathfrak{B}, \mathfrak{A}\mathfrak{M}, \mathfrak{B}\mathfrak{M}, \mathfrak{M}^2, \mathfrak{M}) = (\mathfrak{A}\mathfrak{B}, \mathfrak{M}).$$

§ 12. Theorem: *If an ideal $\mathfrak{A}$ of the first kind is not primary, it is capable of representation as the cross-cut of two ideals $\mathfrak{L}$ and $\mathfrak{P}$ subject to the following conditions:*

(i) $\mathfrak{L}^2\not\equiv 0$ $(\mathfrak{A})$.

(ii) $\mathfrak{P}$ *consists of the elements P of the ring $\mathfrak{R}$, which satisfy the congruence*

$$\mathfrak{L}P\equiv 0 \ (\mathfrak{A}).$$

(iii) $\mathfrak{P}$ *is primary.*

Proof. 1° Let $\mathfrak{A}_i$, $\mathfrak{A}_{i+1}$ be two consecutive terms of a chief-series, of which $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}$ is no field, i.e. $\mathfrak{A}_i^2\equiv 0$ $(\mathfrak{A}_{i+1})$. And suppose that $\mathfrak{A}_i$ may be represented as the cross-cut of two ideals $\mathfrak{L}$ and $\mathfrak{P}$ subject to the following conditions:

(i) There exists an element λ in $\mathfrak{L}$ such that $\lambda^2\not\equiv 0$ $(\mathfrak{A}_i)$.

(ii) $\mathfrak{P}$ is the ideal which consists of the elements P for which

---

[1] Math. Ann., **83**, 37 (1921).

$\lambda P \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$.

(iii) $\mathfrak{P}$ is primary and belongs to a maximal ideal $\mathfrak{M}$, i.e. $\mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{P})$.

Consider the ideal $\mathfrak{Q}$ consisting of the elemnts Q for which $\lambda Q \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$, λ being the element taken above. Then evidently

$$\mathfrak{A}_{i+1} \equiv 0\ (\mathfrak{Q}),\ \mathfrak{Q} \equiv 0 (\mathfrak{P}),$$

and, by our assumption, $\mathfrak{A}_i$ and $\mathfrak{A}_{i+1}$ are consecutive terms of a chief-series. Therefore we have the following three cases :

(*a*) The case where $\mathfrak{Q} = \mathfrak{A}_{i+1}$, i.e. $\lambda R \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$ when and only when $R \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$.

$$\lambda \mathfrak{P} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i), \text{ while } \mathfrak{A}_i^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}).$$
$$\therefore\ \lambda^2 \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}).$$
$$\therefore\ \lambda \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}).\ [\because\ \mathfrak{Q} = \mathfrak{A}_{i+1}]$$
$$\therefore\ \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}), \text{ while } \mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{P}).$$
$$\therefore\ \mathfrak{M}^{2e} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}),$$

that is, $\mathfrak{A}_{i+1}$ must be a primary ideal belonging to $\mathfrak{M}$.

(*b*) The case where $\mathfrak{Q} + \mathfrak{A}_{i+1}$, $[\mathfrak{A}_i, \mathfrak{Q}] = \mathfrak{A}_{i+1}$.

Since $\mathfrak{Q} \equiv 0\ (\mathfrak{P})$ and $[\mathfrak{L}, \mathfrak{P}] = \mathfrak{A}_i$, we have

$$[\mathfrak{L}, \mathfrak{Q}] \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i).$$
$$\therefore\ [\mathfrak{L}, \mathfrak{Q}] \equiv 0\ ([\mathfrak{A}_i, \mathfrak{Q}]).$$
$$\therefore\ [\mathfrak{L}, \mathfrak{Q}] = [\mathfrak{A}_i, \mathfrak{Q}] = \mathfrak{A}_{i+1}.$$

And $\mathfrak{Q}$ is a primary ideal belonging to $\mathfrak{M}$. Because $\lambda^2 \mathfrak{P}^2 \equiv 0$ $(\mathfrak{A}_{i+1})$ and hence, $\lambda \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{Q})$, while $\lambda \equiv 0\ (\mathfrak{L})$.

$$\therefore\ \lambda \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ ([\mathfrak{L}, \mathfrak{Q}]), \text{ or } \lambda \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1}).$$
$$\therefore\ \mathfrak{P}^2 \equiv 0\ (\mathfrak{Q}), \text{ while } \mathfrak{M}^e \equiv 0\ (\mathfrak{P}).$$
$$\therefore\ \mathfrak{M}^{2e} \equiv 0\ (\mathfrak{Q}).$$

Thue $\mathfrak{A}_{i+1}$ can be reduced into the cross-cut of $\mathfrak{L}$ and $\mathfrak{Q}$ which satisfy the same conditions as assumed for $\mathfrak{L}$ and $\mathfrak{P}$.

(*c*) The case where $[\mathfrak{A}_i, \mathfrak{Q}] = \mathfrak{A}_i$.

If $\lambda L \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$ for an element L of $\mathfrak{L}$, we have $L \equiv 0\ (\mathfrak{P})$, and consequently $L \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$; hence $\lambda L \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$, because $\mathfrak{A}_i \equiv 0\ (\mathfrak{Q})$ and $\lambda \mathfrak{Q} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$. Therefore the elements of $\lambda \mathfrak{L}$, which belong to $\mathfrak{A}_i$, must belong to $\mathfrak{A}_{i+1}$. So that

$$[(\lambda \mathfrak{L}, \mathfrak{A}_{i+1}), \mathfrak{P}] = \mathfrak{A}_{i+1}.$$

The ideals $(\lambda\mathfrak{L}, \mathfrak{A}_{i+1})$ and $\mathfrak{P}$ also satisfy the three conditions.

For, take the element λ^2 of $(\lambda\mathfrak{L}, \mathfrak{A}_{i+1})$, then $\lambda^4 \not\equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$. Indeed, if $\lambda^4 \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$, λ^3 would $\equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$ and consequently, λ^2 would $\equiv 0\ (\mathfrak{P})$, while $\lambda \equiv 0\ (\mathfrak{L})$ and $[\mathfrak{L}, \mathfrak{P}] \equiv \mathfrak{A}_i$. Hence, λ^2 would $\equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$, contradictory to assumption (i).

Next, if $\lambda^2 R \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$, we have $\lambda R \equiv 0\ (\mathfrak{D})$, and hence, $\lambda R \equiv 0\ ([\mathfrak{L}, \mathfrak{D}])$, while $[\mathfrak{L}, \mathfrak{D}] \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$. Therefore, $R \equiv 0\ (\mathfrak{P})$.

Moreover $\lambda^2\mathfrak{P} = \lambda.\lambda\mathfrak{P} \equiv 0\ (\lambda\mathfrak{A}_i)$ and $\lambda\mathfrak{A}_i \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$, as already shown above. Therefore, $\lambda^2\mathfrak{P} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$. Thus the elements X for which $\lambda^2 X \equiv 0\ (\mathfrak{A}_{i+1})$ form the ideal $\mathfrak{P}$.

Lastly $\mathfrak{P}$ is primary as has been assumed.

We can conclude from (*a*), (*b*) and (*c*) that if $\mathfrak{A}_i$ may be represented as the cross-cut of two ideals subject to the conditions (i), (ii), (iii), it is also for $\mathfrak{A}_{i+1}$, unless $\mathfrak{A}_{i+1}$ is primary.

2° Let

$$\mathfrak{A}_{i-1},\ \mathfrak{A}_i,\ \mathfrak{A}_{i+1}, \cdots\cdots\cdots \mathfrak{A}_n$$

be consecutive terms of a chief-series, and suppose that the quotient-ring $\mathfrak{A}_{i-1}/\mathfrak{A}_i$ is a field, but not the others $\mathfrak{A}_i/\mathfrak{A}_{i+1}, \cdots\cdots\cdots \mathfrak{A}_{n-1}/\mathfrak{A}_n$. Then

$$\mathfrak{A}_i = [\mathfrak{A}_{i-1},\ \mathfrak{M}],$$

where $\mathfrak{M}$ is a maximal ideal of the first kind, so that the three conditions in 1° are satisfied in this representation.

If $\mathfrak{A}_n$ is not primary, it is also for $\mathfrak{A}_{i+1}, \mathfrak{A}_{i+2}, \cdots\cdots \mathfrak{A}_{n-1}$ [by § 7, theorem]. Therefore, by the repeated use of the result obtained in 1°, $\mathfrak{A}_n$ must be reduced into the cross-cut of two ideals satisfying the same conditions as assumed for $\mathfrak{L}$ and $\mathfrak{P}$ in 1°.

3° Again, returning to the reduction of $\mathfrak{A}_i$ in 1°, we have $\mathfrak{L}\mathfrak{P} \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$. But if $\mathfrak{L}X \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$, evidently $\lambda X \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$ and consequently, $X \equiv 0\ (\mathfrak{P})$. Therefore, $\mathfrak{P}$ consists of the elements X for which $\mathfrak{L}X \equiv 0\ (\mathfrak{A}_i)$. And the three conditions given in the theorem are satisfied.

The results in 1°, 2°, 3° furnish a proof of the theorem.

§ 13. In the representation of an ideal: $\mathfrak{A} = [\mathfrak{L}, \mathfrak{P}]$ given in

the last section, $\mathfrak{L}$ is prime to $\mathfrak{P}$ according to Noether's definition[1]; because if $\mathfrak{L}\mathfrak{N}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$, we have immediately $\mathfrak{L}\mathfrak{N}\equiv 0$ $(\mathfrak{A})$ and consequently $\mathfrak{N}\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$. But $\mathfrak{P}$ is not necessarily prime to $\mathfrak{L}$.

Let $\mathfrak{Z}$ be the aggregate of such elements Z that $ZR=0$ for every element R of the ring. Then it follows from the definition by Noether that, if an ideal $\mathfrak{H}$ is prime to another $\mathfrak{K}$, $\mathfrak{K}$ must be a divisor of $\mathfrak{Z}$, and that if $\mathfrak{H}$ and $\mathfrak{K}$ are mutually prime[2], both divide $\mathfrak{Z}$. In other words, the ideals which do not divide $\mathfrak{Z}$ are relatively-prime-irreducible[3].

§ 14. Theorem : *If an ideal of the first kind is divisible by ν maximal ideals of the first kind, it is representable as the cross-cut of ν primary ideals belonging to the respective maximal ideals.*

Let $\mathfrak{A}$ be an ideal of the first kind and not primary. Then $\mathfrak{A}$ can be so reduced that $\mathfrak{A}=[\mathfrak{L}, \mathfrak{P}]$, where $\mathfrak{P}$ is primary.

And $\mathfrak{L}$ is also of the first kind. For otherwise, $\mathfrak{P}^d$ would $\equiv 0$ $(\mathfrak{L})$ for a certain exponent d, and consequently $\mathfrak{P}^d$ would $\equiv 0$ $(\mathfrak{A})$. But $\mathfrak{M}^e\equiv 0$ $(\mathfrak{P})$, $\mathfrak{M}$ being the maximal ideal to which $\mathfrak{P}$ belongs. Therefore, $\mathfrak{M}^{de}$ would $\equiv 0$ $(\mathfrak{A})$, contrary to our assumption that $\mathfrak{A}$ is of the first kind and not primary.

If $\mathfrak{L}$ is not primary, reduce $\mathfrak{L}$ so that one of the components is primary. But the number of maximal ideals of the first kind which divide $\mathfrak{A}$ is finite. Therefore, after a finite number of reductions, $\mathfrak{A}$ can be represented as the cross-cut of the primary ideals :

$$\mathfrak{A}=[\mathfrak{P}, \mathfrak{P}_1, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{P}_r],$$

where $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{P}_1, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{P}_r$ are primary ideals respectively belonging to the maximal ideals $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}_1, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{M}_r$.

If $\mathfrak{N}$ is a maximal ideal, distinct from $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{M}_1, \ldots\ldots\ldots \mathfrak{M}_r$, of the first kind, we have

$$(\mathfrak{P}, \mathfrak{N})=(\mathfrak{P}_1, \mathfrak{N})=\ldots\ldots\ldots=(\mathfrak{P}_r, \mathfrak{N})=\mathfrak{N}$$

---

1 Math. Ann., **83**, 45 (1921).

2, 3 For these nomenclatures, see Loc. cit. p. 51.

and consequently

$$(\mathfrak{P}\mathfrak{P}_1 \cdots\cdots \mathfrak{P}_r,\ \mathfrak{N}) = \mathfrak{N} \text{ [by § 11, theorem].}$$

$$\therefore\ ([\mathfrak{P}, \mathfrak{P}_1, \cdots\cdots \mathfrak{P}_r],\ \mathfrak{N}) = \mathfrak{N},\ \text{or}\ (\mathfrak{A},\ \mathfrak{N}) = \mathfrak{N}.$$

Therefore, the maximal ideals which divide $\mathfrak{A}$ are $\mathfrak{M}, \mathfrak{M}_1, \ldots \mathfrak{M}_r$; so that $r+1=\nu$.

By the above theorem the study of the representation of ideals as the cross-cut of their divisors is reduced to that of primary ideals and of ideals of the secend kind.

December, 9, 1923.

Über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodion.

Von

Nobuji Sasaki.

(Eingegangen am 17. Januar 1924)

In der vorliegenden Mitteilung beabsichtige ich eine vom Standpunkte der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführte Untersuchung über die Natur der chemischen Umsetzung zwischen $Fe^{\cdots}$ und J' in wässriger Lösung mitzuteilen.[1]

Da es vorläufig nachgewiesen wurde, dass das $FeCl_2$, eins der Reaktionsprodukte, auf die Reaktionsgeschwindigkeit eine hemmende Wirkung ausübt, so wurde, um diesen verwickelnden Einfluss möglichst zu vermeiden, die kinetische Untersuchung durch Messung der Anfangs geschwindigkeit der Reaktionsflüssigkeiten von verschiedener Anfangskonzentration ausgeführt.

1. VERSUCHSANORDNUNG UND VERSUCHSMETHODE.

Eine Präzisionsbürette.— Es wurde zunächst, um ein beliebig langsames Abfliessenlassen einer Reagenslösung leicht zu erzielen, eine „Präzisionsbürette" ersonnen.

Diese Bürette besteht aus zwei Teilen, welche mit einem Stückchen von starkwandigem Gummischlauch G wie in Fig. 1. fest verbunden sind. Der erste Teil besteht aus einem Messingzylinder Z und einem vollkommen wasserdicht bewegbaren Stempel S, welcher vermittelst Schraubenvorrichtung glatt auf- und abbewegt werden kann. Der

1) Über die photochemische Untersuchung derselben Reaktion vgl. meine Mitteilung, diese Memoirs, V, 316 (1922), und auch Zeit. anorg. u. allg. Chem. **122**, 61 (1922).

letztere Teil besteht aus einer mehrmals umgebogenen Glasröhre mit mehreren Glaskugeln und Hähnen. Der Zylinderraum unterhalb des Stempels, dessen Volum im Maximum etwa 5 ccm beträgt, der obere Teil der Glaskugel K_1 und das Zweigrohr R_1 sind mit Wasser gefüllt, der untere Teil der Kugel K_1 und der daran anschliessende U-förmige Teil der Glasröhre mit einer geeigneten Menge Quecksilber, und schliesslich ist der ganze andere Teil der Glasröhre, d. h. vom oberen Ende der Quecksilberkuppe bis zum Ende der Ausflussspitze, mit einer abzulassenden Reagenslösung gefüllt, welche offenbar mit Quecksilber nicht reagieren darf. Der senkrechte Teil der Glasröhre R_2 ist eine gewöhnliche Bürette von etwa 15 cm Länge und 3 ccm Inhalt, welche durch Skalenteilstriche auf 1/100 ccm eingestellt ist und unten ihren Nullpunkt hat. Um die umgebogene lange Glasröhre vor leichtem Zerbrechen zu schützen, wurde sie unterhalb des Hahns H_1 knieförmig abgebogen, um sie mit dem unteren Teil des Skalenrohrs an einander fest zu binden.

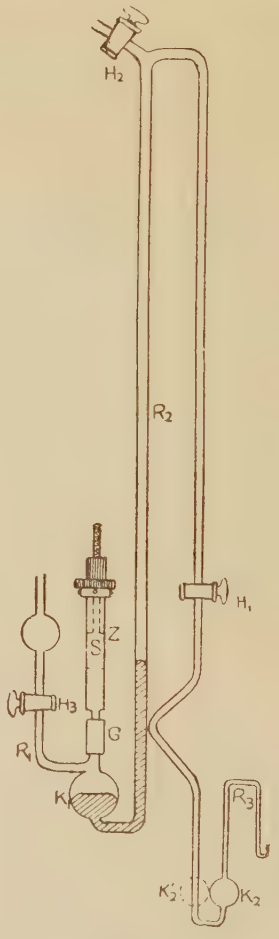

Fig. 1

K_2 ist eine kleine Kugel von etwa 3 ccm Inhalt und befindet sich stets im Thermostatenwasser ; sie dient zur Vorwärmung bezw. Vorkühlung der Reagenslösung. Je nachdem die Temperatur des Thermostaten höher oder niedriger als die der Reagenslösung ist, muss die Kugel die Stellung K_2 oder K_2' nehmen, was offenbar nötig ist, um die

Vermischung einer wärmeren Reagenslösung mit einer kälteren zu vermeiden. Der Teil R_3 der Glasröhre von dieser Kugel bis zur Ausflussspitze ist eine Kapillare, welche die vorgewärmte Reagenslösung vor der Temperaturänderung schützt. Die Ausflussspitze, welche während des Versuches in die Reaktionsflüssigkeit getaucht sein soll, ist zweckmässig hakenförmig nach oben gerichtet, wodurch man den Übelstand vermeiden kann, dass die konzentrierte schwere Reagenslösung in der Spitze durch die leichte Reaktionsflüssigkeit ersetzt wird.

Beim Hineinschrauben des Stempels steigt die Quecksilberkuppe im Skalenrohr auf und dementsprechend fliesst aus der Spitze eine Menge Reagenslösung aus, welche leicht an der Quecksilberkuppe abgelesen werden kann.

Da eine Drehung der Schraube etwa 0,1 ccm entspricht, so kann man mittels dieser Präzisionsbürette eine so kleine Menge wie 0,002–3 ccm Reagenslösung leicht und sicher ablassen.

Es sei hier noch zu betonen, dass, wenn die Ausflussspitze auch ganz offen gelassen ist, keine äussere mechanische Störung ein winziges Heraustreten der Reagenslösung hervorruft.

Füllung der Präzisionsbürette.— Nachdem man den Stempel möglichst hoch herausgeschraubt, die Hähne H_1 und H_3 geöffnet und H_2 geschlossen hat, hält man die Bürette in umgekehrter Lage, und durch langsames Hineinleiten des Wassers durch den Hahn H_3, füllt man damit völlig die ganze Bürette, welche dann mit geschlossenem Hahn H_1 in ihre gewöhnliche Lage zurückgebracht wird. Danach lässt man etwa 10 ccm reines Quecksilber durch den Hahn H_3 in die Kugel K_1 hineinfallen und schliesst dann den Hahn H_3 und öffnet H_1. Darauf lässt man durch Hineinschieben des Stempels das Quecksilber bis zum oberen Ende des Skalenrohrs aufsteigen und durch Öffnen des Hahns H_2 das noch im Glasrohr R_3 gebliebene Wasser ausfliessen und dann die Quecksilberkuppe wieder bis zu ihrer früheren Stelle hinabsteigen. Wenn man nun die Spitze in die Reagenslösung taucht und an dem Hahn H_2 saugt, so tritt die Lösung in die Bürette hinein und füllt ihren ganzen Raum bis zur Quecksilberkuppe. Durch Wiederholung desselben Prozesses kann man schliesslich die Bürette

mit der reinen Reagenslösung erfüllen. Der Hahn H_2 wird zuletzt geschlossen. Die Bürette ist nun zum Gebrauch fertig. Die Wiederfüllung der bei jedem Versuche verbrauchten Reagenslösung kann, ohne an dem Hahn H_2 zu saugen, einfach durch Herausschieben des Stempels geschehen.

Andere Vorrichtungen und Versuchsmethode.— Ein mit einem kleinen Rührer versehenes 100 ccm Becherglas, welches als ein Reaktionsgefäss dient, wird am Stativ in Thermostatenwasser eingetaucht. Ein Stückchen weisse Porcellanplatte an der Hinterseite des Becherglases ermöglicht, wenn mit weissem Licht beleuchtet, die genaue Erkennung der Färbung der Reaktionsflüssigkeit, die durch die Entstehung der Jodstärke herbeigeführt wird.

Das Becherglas enthält am Anfang eine der beiden reagierenden Lösungen (etwa 20 ccm), in welche die Ausflussspitze der Präzisionsbürette eingetaucht wird. Die andere Lösung (etwa 10 ccm) wird in einem kleinen, innen, um die Flüssigkeit vollständig ausfliessen zu lassen, mit reinem Paraffin übergezogenen Becherchen im Thermostatenwasser vorgewärmt. Als Indikator benutzt man eine Stärkelösung, welche vorher einer der beiden Lösungen hinzugefügt wird.

Setzt man den Gehalt des Becherchens zur Lösung im Reaktionsgefäss hinzu, so tritt die Reaktion ein, wonach man die Zeit des Blauwerdens der Lösung beobachtet. Nun fügt man die Thiosulfatlösung derart hinzu, dass die Blaufarbe der Jodstärke dadurch stets gerade erlischt. Nachdem man eine bestimmte Menge von Thiosulfat zugesetzt hat, beobachtet man wieder die Zeit des Blauwerdens der Lösung. Dividiert man die zugesetzte Menge Thiosulfat durch die Länge der Zeit, so erhält man die „praktische Anfangsgeschwindigkeit", welche natürlich etwas kleiner sein muss als die wahre (S. 269).

Im allgemeinen folgt das Blauwerden nicht gleich nach dem Zusammengiessen der reagierenden Lösungen statt, weil die Empfindlichkeit der Stärke gegen Jod, wie erwiesen wurde, nicht gross genug ist. Bei der obigen Messung kann der daraus sich ergebende Fehler kaum in Betracht kommen. Bei der sehr kleinen Reaktions-

geschwindigkeit tritt die Blaufärbung nur sehr langsam und undeutlich auf, so dass sie uns keine scharfe Messung der Zeit erlaubt. Da aber in meiner Methode für Geschwindigkeitsmessung zwei solche nacheinanderfolgenden Farbenbeobachtungen zu machen sind, so wird der systematische Fehler mindestens grösstenteils vermieden werden. Diese Versuchsmethode gestattet noch, die Konzentrationsverminderung des KJ, die hemmende Wirkung des befreiten Jodes und die ziemlich schnell vor sich gehende Reaktion zwischen Thiosulfat und $FeCl_3$[1] völlig ausser Betracht zu lassen.

Die zur Reaktionslösung zuzusetzende Thiosulfatmenge muss derart gewählt werden, dass sie von der KJ-Menge unabhängig, stets einem Hundertstel der benutzten Ferrisalzmenge entspricht. Solche Sorgfalt gestattet uns, einerseits den Einfluss der Ferrisalzabnahme und die verzögernde Wirkung des Ferrosalzes aufs mindeste einzuschränken, und andererseits die erhaltenen Ergebnisse ihrer Vergleichbarkeit zu versichern. Diese Probleme werden noch weiter unten vom mathematischen Standpunkte behandelt werden.

2. ÜBER DIE LICHTEMPFINDLICHKEIT DER VOM ABGESCHIEDENEN JOD BEFREITEN FERRICHLORID-JODKALIUM-LÖSUNG.

Es wurde die Lichtempfindlichkeit der sich umwandelnder $FeCl_3$-KJ-Lösung untersucht, welche vom abgeschiedenen Jod durch Thiosulfat stets befreit wurde. Aus den mit verschiedenen Lichtstärken ausgeführten Versuchsergebnissen (Tabelle 1) ergibt sich die Nichtempfindlichkeit der Lösung. Diese Tatsache ist von theoretischer Bedeutung, weil danach die hemmende Wirkung des Lichts auf die Ferrisalz-Jodid-Reaktion nur in Gegenwart von freiem Jod stattfinden kann.[2] Eine experimentelle Bedeutung hat sie auch, weil sie gestattet, Versuche im offenen Zimmer ohne Besorgnis um Licht auszuführen.

---

[1] Hewitt und Mann, Trans. Chem. Soc., **103**, 324 (1913).

[2] Vgl. Fussanmerkung auf S. 205.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

1) 2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 $FeCl_3$+Stärke+Wasser. Gesamtvolum = 30 ccm.

2) 5 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 $FeCl_3$+3 ccm ca.m/10 $FeSO_4$ + Stärke + Wasser. Gesamtvolum = 33 ccm. Temperatur=24°.

Lichtart	$v \times 10^5$ (1)	(2)
Sehr kleine Lampe	420	58
Diffundiertes Tageslicht	420	58
1500-Watt Lampe	430	59

Die Anfangsgeschwindigkeit v gibt hier und hernach diejenige Menge eines reagierenden Stoffes in 1/10 Millimolen an, welche in der ganzen Reaktionsflüssigkeit pro Sekunde chemisch umgesetzt wird.

3. ÜBER DIE WIRKUNG DER STÄRKE AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Betreffs der als Indikator benutzten Stärke gaben die mit verschiedenen Mengen derselben ausgeführten Versuche folgende Anfangsgeschwindigkeiten :—

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 $FeCl_3$+a ccm 2 proz. Stärkelösung +b ccm n HCl+Wasser. Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

a	$v \times 10^5$ $b=0$	$b=1$
1	423	541
24	415	530

Da wie ersichtlich die verschiedenen Stärkemengen keine nennenswerte Änderung der Geschwindigkeit hervorrufen, so braucht man in folgenden Versuchen keine streng bestimmte Menge Stärke anzuwenden.

Es sei hier nicht ungelegen, die interessante Erscheinung zu beschreiben, dass die Stärke bei Gegenwart von freiem Jod eine beträchtliche beschleunigende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben kann. Diese Wirkung ist aber, wie man leicht denken würde, nicht dadurch zu erklären, dass das befreite Jod durch die sofortige Aufnahme durch Stärke stets ausser dem Reaktionsgebiet weggenommen wird; denn die durch Stärke beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit ist viel grösser als die der durch Thiosulfatzusatz vollständig vom Jod befreiten reagierenden Lösung.

Verschiedene Mengen von Stärke wirken auf die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich gleich beschleunigend ein, um dann aber desto früher ihre Wirksamkeit zu verlieren, je geringer ihre Konzentration ist.

4. ÜBER DIE WIRKUNG DES TETRATHIONATS AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Was der Einfluss des bei der Geschwindigkeitsmessung entstehenden Tetrathionats auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrifft, so wurde gefunden (Tabelle 3), dass seine hemmende Wirkung etwas stärker als NaCl, aber viel schwächer als Na_2SO_4 ist. Seine Wirkung kann also in vielen Fällen vernachlässigt werden. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt:—

Tabelle 3.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

1) 5 ccm m/20 $Na_2S_4O_6$
2) 5 ccm m/20 Na_2SO_4
3) 5 ccm m/10 NaCl

} +5 ccm m/10 KJ+1 ccm m/10 $FeCl_3$ +5 ccm m/10 NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

	Reaktionsflüssigkeit		
	(1) $Na_2S_4O_6$	(2) Na_2SO_4	(3) NaCl
$v \times 10^5$	350	75,1	369

5. ÜBER DIE WIRKUNG DES FERROCHLORIDS AUF DIE REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT.

Betreffs dieser oben angedeuteten hemmenden Wirkung wurde aus folgenden Tatsachen festgestellt, dass sie fast allein aus seinem Kation $Fe^{\cdot\cdot}$ herrührt :—

1. Falls das Anion diese Wirkung ausübt, so müssen die Salze vom gleichen Typus wie $FeCl_2$ eine ähnliche Wirkung haben. In der Tat ist dies aber nicht der Fall, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich[1] :—

Tabelle 4.

Zusammensetzuug der Reaktionsflüssigkeit :

5 ccm m/10 MCl_2+2 ccm m/10 KJ+3 ccm m/10 $FeCl_3$+Stärke +Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

MCl_2	$v \times 10^5$
ohne Zusatz	493
$FeCl_2$	79,3
$MgCl_2$	374
$MnCl_2$	371

2. Bei Vorhandensein eines Überschusses eines stark dissozierenden Chlorides darf ein weiterer Zusatz einer kleinen Menge von

[1] $CdCl_2$ wirkt fast ebenso stark hemmend wie $FeCl_2$ ein.

indifferenten Chloriden keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, sofern das Anion allein in Frage kommt. Aus den mit $MnCl_2$, $MgCl_2$ und $FeCl_2$ bei Gegenwart von überschüssigem NaCl ausgeführten Versuchsergebnissen (Tabelle 5) lernt man, dass $FeCl_2$ allein verzögernd einwirkt[1].

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
5 ccm m/10 MCl_2+4 ccm m/10 KJ+5 ccm m/10 $FeCl_3$+15 ccm 4 m NaCl + Stärke + Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 24°.

MCl_2	$v \times 10^5$
ohne Zusatz	413
$FeCl_2$	277
$MgCl_2$	416
$MnCl_2$	415

3. Es wurde schliesslich die Wirkung des Ferrosalzes in Abwesenheit eines anderen Anions als Jodion untersucht. Zu diesem Zwecke wurde der Doppelumsatz zwischen Ferrisulfat und Jodbarium

$$Fe_2(SO_4)_3+3\ BaJ_2=2\ Fe^{\cdots}+6\ J'+3BaSO_4$$

benutzt. Nach Küster[2] ist die Fällung des Sulfatradikals des Ferrisulfats mit $Ba^{\cdot\cdot}$ vollständig, falls mit kalter verdünnter Sulfatlösung gearbeitet wird. Es kommt daher hierbei nur darauf an, ob die Fällung des $BaSO_4$ eine genügend grosse Geschwindigkeit habe. Durch Versuche wurde es gefunden, dass einerseits die durch Mischung von $Fe_2(SO_4)_3$ mit $BaCl_2$+KJ hergestellte Reaktionsflüssigkeit und andererseits die durch Mischung von $Fe_2(SO_4)_3$+$BaCl_2$ (also $FeCl_3$+$BaSO_4$) mit KJ hergestellte gleich zusammengesetzte, nach etwa 50 Sekunden von der Mischung, ganz denselben zeitlichen Reaktionsverlauf haben.

---

[1] Siehe die Fussanmerkung auf der vorigen Seite.
[2] Zeit. anorg. Chem., **22**, 424 (1900).

Die mit $Fe_2(SO_4)_3$ und BaJ_2 (in kleinem Überschuss gebraucht) hergestellte Reaktionsflüssigkeit weist anfänglich eine zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit auf, welche erst nach etwa 50 Sekunden abzunehmen beginnt.[1] Der Fällungsvorgang vollendet sich also in etwa 50 Sekunden. Um die Wirkung von $Fe^{\cdot\cdot}$ kennen zu lernen, wurde erstens $FeSO_4$ und zweitens $MgSO_4$ zur Reaktionsflüssigkeit zugesetzt. Die dadurch hergestellte $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, J' und $Ba^{\cdot\cdot}$ enthaltende Flüssigkeit hatte eine deutlich kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als die $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, J' und $Ba^{\cdot\cdot}$ enthaltende. Es ist also klar, dass das $Fe^{\cdot\cdot}$ die hemmende Wirkung hat.

Abgesehen von der kleinen Anionwirkung will ich mich weiter mit der $Fe^{\cdot\cdot}$–Wirkung beschäftigen.

Diese hemmende Wirkung muss einer von folgenden drei Möglichkeiten entsprechen :—

1. $Fe^{\cdot\cdot}$ kann etwa unter Bildung von Komplexen mit einem oder beiden reagierenden Stoffen ihre aktive Masse verringern.

2. $Fe^{\cdot\cdot}$ kann mit dem befreiten Jod reagieren, um es wieder in Jodid zurückzuwandeln.

3. $Fe^{\cdot\cdot}$ kann schliesslich seine Wirkung während der Periode vom Zusammentreffen der beiden Ionen bis zum Schluss der chemischen Umwandlung ausüben.

Die erste Möglichkeit muss aber durch folgende Tatsachen als unwahrscheinlich aufgegeben werden :—

1. $FeCl_2$ übt keinen beträchtlichen verzögernden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion

$$2\ S_2O_3'' + 2\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} = S_4O_6'' + 2\ Fe^{\cdot\cdot}$$

aus. Es wird also durch Zusatz von $FeCl_2$ keine nennenswerte Verminderung der aktiven Masse des $FeCl_3$ hervorgerufen.

Versuchsmethode.— Zu einer bestimmten Zeit nach Beginn der Reaktion wurde sie durch Zusatz von Na_2HPO_4–NaAc–Lösung zum Stillstand gebracht, auf genau 100 ccm verdünnt, durch einen trocknen

[1] Diese $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, J' und $Ba^{\cdot\cdot}$ enthaltende Flüssigkeit hat keine sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeit, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Filter vom Niederschlag getrennt[1], aus dem Filtrat 50 ccm herauspipettiert und mit J–KJ–Lösung titriert. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt:—

TABELLE 6.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

3 ccm m/10 $FeCl_3$+4 ccm 1,34 m/10 $Na_2S_2O_3$+a ccm ca. m/10 $FeCl_2$+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = ca. 18°.

a	In 25 Sekunden zersetzte prozentige Thiosulfatmenge
0	18,5
1	17,8

Ein kleiner Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit rührt vielleicht von der Anionwirkung des zugesetzten $FeCl_2$ her.

2. $FeCl_2$ übt ferner keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion

$$AsO_4''' + 2\ J' + 2H^{\cdot} = AsO_3''' + J_2 + H_2O$$

aus (Tabelle 7). Es wird also durch Zusatz von $FeCl_2$ keine Verminderung der aktiven Masse von KJ verursacht. Messung der Anfangsgeschwindigkeit geschah wie im Abschnitte 2 erwähnt.

TABELLE 7.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 ccm m/10 KJ+25 ccm ca. m/10 H_3AsO_4+a ccm m/10 $FeCl_2$ +Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 36 ccm. Temperatur = 24°.

a	$v \times 10^5$
0	184
5	186

[1] Nach Hewitt und Mann (Trans. Chem. Soc., **103**, 324 (1913)) ist das Filtrieren unnötig, aber der Niederschlag von Ferrosalz kann freies Jod leicht reduzieren.

3. Der Gefrierpunkt einer verdünnten Salzlösung wird durch Zusatz einer kleinen Menge eines zweiten Salzes im allgemeinen stets weniger als der des reinen Wassers erniedrigt. Dieser Unterschied ist aber um so grösser, je stärker die Dissoziation beider Salze gegeneinander zurückgedrängt wird. Es wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer $FeCl_3$–und KJ–Lösung, die durch Zusatz von Ferrosalzen bezw. von anderen ähnlich zusammengesetzten Salzen hervorgerufen wird, gemessen, und gefunden, dass die Ferrosalze sich ganz analog den auf die Reaktion wirkungslosen Salzen verhalten und also sie, trotz ihrer ausgeprägten verzögernden Wirkung, nicht fähig sind, entweder mit $FeCl_3$ oder mit KJ eine Komplexe zu bilden. Kadmiumsalze weisen auch hier ihre Besonderheit auf. Die Versuchsergebnisse sind wie folgt :—

Tabelle 8.

Gefrierpunktserniedrigung :—

Δ_1 für die Lösung : 10 ccm m/10 KJ+15 ccm H_2O, = 0,1578° ;

Δ_2 für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MSO_4+15 ccm H_2O ;

Δ_3 für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MSO_4 +5 ccm H_2O ;

Δ_4 für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MCl_2+15 ccm H_2O ;

Δ_5 für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MCl_2 +5 ccm H_2O ;

Δ_6 für die Lösung : 10 ccm m/10 $FeCl_3$+15 ccm H_2O,=0,2742° ;

Δ_7 für das Gemisch : 10 ccm m/10 $FeCl_3$+10 ccm ca. m/10 MCl_2 +5 ccm H_2O.

KJ+MSO_4

MSO_4	Δ_2	Δ_3	$\Delta_1+\Delta_2$	$\Delta_1+\Delta_2-\Delta_3$
$CdSO_4$	0,1108°	0,2120°	0,2686°	0,0566°
$MgSO_4$	0,1159	0,2567	0,2737	0,0170
$ZnSO_4$	0,1149	0,2590	0,2727	0,0137
$MnSO_4$	0,1104	0,2534	0,2682	0,0148
$FeSO_4$	0,1121	0,2558	0,2699	0,0141

$KJ+MCl_2$

MCl_2	Δ_4	Δ_5	$\Delta_1+\Delta_4$	$\Delta_1+\Delta_4-\Delta_5$
$CdCl_2$	0,2070°	0,3267°	0,3648°	0,0381°
$MgCl_2$	0,2198	0,3638	0,3776	0,0138
$ZnCl_2$	0,2130	0,3580	0,3708	0,0128
$MnCl_2$	0,2380	0,3817	0,3958	0,0141
$FeCl_2$	0,2057	0,3517	0,3635	0,0118

$FeCl_3+MCl_2$

MCl_2	Δ_7	$\Delta_4+\Delta_6$	$\Delta_4+\Delta_6-\Delta_7$
$CdCl_2$	0,4400°	0,4812°	0,0412°
$MgCl_2$	0,4755	0,4940	0,0185
$ZnCl_2$	0,4720	0,4872	0,0152
$MnCl_2$	0,4903	0,5122	0,0219
$FeCl_2$	0,4620	0,4799	0,0179

4. Die ganz ähnlichen Resultate wurden auch beim Leitfähigkeitsversuche erhalten :—

Tabelle 9.

Leitfähigkeit :—

L_1 für die Lösung : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm H_2O=101 (in willkürlicher Einheit) ;

L_2 für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MSO_4+10 ccm H_2O ;

L_3 für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MSO_4 ;

L_4 für die Lösung : 10 ccm ca. m/10 MCl_2+10 ccm H_2O ;

L_5 für das Gemisch : 10 ccm m/10 KJ+10 ccm ca. m/10 MCl_2 ;

L_6 für die Lösung : 10 ccm m/10 $FeCl_3$+10 ccm H_2O=235 ;

L_7 für das Gemisch : 10 ccm m/10 $FeCl_3$+10 ccm ca. m/10 MSO_4 ;

L_8 für das Gemisch : 10 ccm m/10 $FeCl_3$+10 ccm ca. m/10 MCl_2 .

Temperatur=18°.

$KJ+MSO_4$

MSO_4	L_2	L_3	L_1+L_2	$L_1+L_2-L_3$
$CdSO_4$	72	136	173	37
$MgSO_4$	84	177	185	8
$ZnSO_4$	77	172	178	6
$MnSO_4$	79	174	180	6
$FeSO_4$	78	173	179	6

$KJ+MCl_2$

MCl_2	L_4	L_5	L_1+L_4	$L_1+L_4-L_5$
$CdCl_2$	144	214	245	31
$MgCl_2$	144	235	245	10
$ZnCl_2$	142	233	243	10
$MnCl_2$	156	245	257	12
$FeCl_2$	136	227	237	10

$FeCl_3+MSO_4$

MSO_4	L_7	L_2+L_6	$L_2+L_6-L_7$
$CdSO_4$	201	307	106
$MgSO_4$	262	319	57
$ZnSO_4$	267	312	45
$MnSO_4$	260	314	54
$FeSO_4$	259	313	54

$FeCl_3+MCl_2$

MCl_2	L_8	L_4+L_6	$L_4+L_6-L_8$
$CdCl_2$	312	379	67
$MgCl_2$	347	379	32
$ZnCl_2$	341	377	36
$MnCl_2$	353	391	38
$FeCl_2$	330	371	41

Die Messung der Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit wurde nach gewöhnlicher Laboratoriumsmethode ausgeführt, und

deshalb darf kein Anspruch auf hohe Genauigkeit der erhaltenen Zahlen gemacht werden.

5. Es wurde ferner mittels einer weiter unten zu schildernden Konstantfliessenmethode (S. 236) in Bezug auf die Leitfähigkeit nachgewiesen (Tabelle 10), dass $FeSO_4$ sich auch bei gleichzeitiger Gegenwart der beiden reagierenden Stoffe, $FeCl_3$ und KJ, ganz ähnlich wie die anderen indifferenten Sulfate ($CdSO_4$ ausgenommen) verhält.

TABELLE 10.

Zusammensetzung der zu mischenden Lösungen		Leitfähigkeit
1) 30 ccm m/10 KJ + 20 ccm m/10 MSO_4 + 100 ccm Wasser	+ Wasser	L_1
2) Wasser	+ 50 ccm m/10 $FeCl_3$ + 100 ccm Wasser	L_2
3) Lösung wie 1	+ Lösung wie 2	L_3

Temperatur = 18°.

MSO_4	L_1	L_3	$L_3 - L_1 = I_2$ berech.
$CdSO_4$	285	633	348
$MgSO_4$	347	668	321
$FeSO_4$	341	667	326

Die zweite Möglichkeit kann auch aus folgenden Gründen aufgegeben werden :—

1. Falls diese Möglichkeit der Fall ist, so muss die Einwirkung von $FeCl_2$ auf das freie Jod so schnell erfolgen, dass ihre Geschwindigkeit mit derjenigen der zwischen Thiosulfat und freiem Jod stattfindenden Reaktion vergleichbar sein kann. In der Tat erfolgt die erstere Reaktion äusserst langsam. Es wäre nun aber möglich, dass Thiosulfat auf diese langsame Reaktion induzierend einwirken könnte.

Aber auch diese Vermutung ist dadurch ausgeschlossen, dass eine J–KJ–Lösung, wenn mit Thiosulfat titriert, stets denselben Titer liefert, ob man zu ihr $FeCl_2$ zusetzt oder nicht.

2. Nimmt man wieder die Einwirkung von $FeCl_2$ auf befreites Jod an, so wird bei der Geschwindigkeitsmessung eine kleine Abänderung der Art des Zusatzes von Thiosulfat eine verhältnismässig grosse Veränderung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit herbeiführen. Dies ist aber, wie bewiesen wurde, nicht der Fall.

Durch die bisher erwähnten experimentellen Untersuchungen sind nun die erste und die zweite Möglichkeiten der Fe···–Wirkung als unwahrscheinlich ausgeschlossen worden, und demzufolge muss man die dritte und letzte Möglichkeit allein als am wahrscheinlichsten annehmen. Diese Annahme ist zwar nicht unmittelbar experimentell zu bestätigen, doch wird ihre Richtigkeit durch experimentelle Prüfung der daraus sich ergebenden theoretischen Folgerungen festgestellt werden können. Darauf werde ich weiter unten zurückkommen.

6. ÜBER DAS VERHALTEN DES FERRIIONS.

Reaktionsordnung.— Um in erster Linie die Reaktionsordnung des Fe··· zu bestimmen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Jede Reaktionsflüssigkeit enthält einen bestimmten grossen Überschuss von NaCl, welcher dazu nötig ist, um die Veränderung der Fe···–Konzentration allein zu gestatten, indem er die dabei sonst unvermeidlich begleitende Cl′–Konzentrationsänderung und andere viele Veränderungen aufs geringste unterdrücken kann. Von der theoretischen Bedeutung eines solchen Neutralsalzzusatzes[1] wird weiter unten eingehend noch die Rede sein. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 11 und in nebenstehenden Figuren 2 und 3 wiedergegeben.

---

[1] Während des Ganges der vorliegenden Untersuchung erschien eine Arbeit von Brönsted, Zeit. physik. Chem. **103**, 307 (1923), der von dem Standpunkte der Aktivität unter Gebrauch überschüssigen Neutralsalzes den Gleichgewichtszustand der Reaktion zwischen $FeCl_3$ und KJ bestimmte

TABELLE 11

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
a ccm n HCl+4 ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

b	$a=0{,}00$		$a=0{,}01$		$a=0{,}04$		$a=0{,}20$		$a=1{,}00$		$a=3{,}00$	
	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$	$v\times10^5$	$v/b\times10^6$
0,5	14,4	288	15,3	306	18,8	376	21,7	434	—	—	—	—
1	32,0	320	34,5	345	38,6	386	43,5	435	44,9	449	44,9	449
3	109	362	111	370	116	388	130	435	—	—	—	—
7	264	377	270	385	273	391	—	—	315	450	314	448

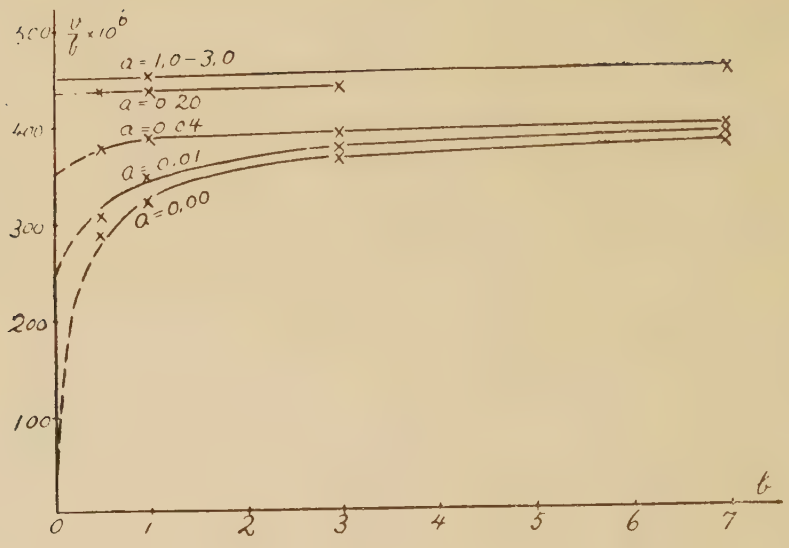

Fig. 2.

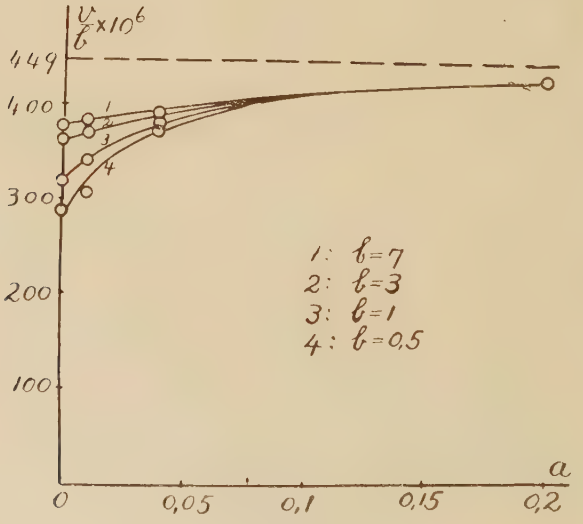

Fig. 3.

Wie aus der Tabelle und den Figuren ersichtlich, ist es klar, dass die Säure auf die Reaktion beschleunigend einwirkt, dass bei stark sauren Lösungen der Wert von v/b von der Ferrisalzmenge unabhängig ist, d. h. das Ion in diesem Falle genau nach der ersten Potenz seiner Gesamtkonzentration reagiert, dass bei nicht genügend oder gar nicht

angesäuerten Lösungen dagegen der Wert von v/b von der Ferrisalzmenge abhängt und zwar mit dem Zuwachs der letzteren zunimmt, d. h. dass die Reaktionsordnung des $Fe^{\cdots}$ etwas höher als eins ist. Bei nicht angesäuerten Lösungen wurde noch gefunden, dass die Reaktionsordnung des $Fe^{\cdots}$ ja auch fast zwei betragen kann, vorausgesetzt dass seine Konzentration sehr gering ist (Tabelle 12).

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
6 ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+Stärke+Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

b	$v \times 10^4$	$v/b \times 10^5$	$v/b^2 \times 10^5$
0,2	3,22	161	805
0,3	7,07	236	787
0,4	12,10	302	755

Es wurde hierbei kein Überschuss von Natriumchlorid benutzt, dessen Benutzung aber, wie weiter unten (S. 246) zu ersehen ist, die Reaktionsordnung ein wenig erhöhen soll.

Hier erhebt sich die Frage, wie die zugesetzte HCl diesen Unterschied verursacht. Zunächst will ich dieser Frage näher treten.

Es ist ohne weiteres klar, dass diese Wirkung der HCl von ihrem Wasserstoffion allein herrührt, denn sie findet bei einer an Cl' überschüssigen Reaktionsflüssigkeit statt.

Einfluss der Hydrolyse.— In wässriger Lösung erleiden Ferrisalze, wie bekannt, im allgemeinen eine hydrolytische Zersetzung und gehen in auf KJ wirkungsloses Hydrolysenprodukt über[1]. Es scheint deshalb aussichtsreich, die genannte Säurewirkung dadurch zu erklären,

1) Eine fast vollkommen hydrolysierte $FeCl_3$-Lösung, welche einfach durch Eingiessen einiger Tropfen $FeCl_3$-Lösung in kochendes Wasser hergestellt wird, weist nur äusserst geringe Wirksamkeit gegen KJ auf.

dass die zugesetzte Säure auf diese hydrolytische Spaltung zurückdrängend einwirkt, um die Wirksamkeit des Ferrisalzes zu erhöhen. Unten w 1 ich dieses Problem näher betrachten.

1. Die Tatsache, dass die Reaktionsordnung des $FeCl_3$ höher in weniger saurer Lösung als in mehr saurer ist, kann als eine Folge der hydrolytischen Spaltung dieses Salzes angesehen werden, weil der Hydrolysengrad mit wachsender Verdünnung schnell zunimmt.

2. Wenn das $FeCl_3$ in der Lösung Hydolyse erleidet, so wird die Lösung brauner. Von dieser Eigenschaft wurde Gebrauch gemacht, um den Zusammenhang der Säurewirkung mit der Hydrolyse zutage zu bringen. Die Farbenänderung der Lösung durch Zusatz von Säure kann folgenderweise quantitativ gemessen werden.

In einem Glaszylinder mit ebenem Boden werden zwei gleiche Vergleichsglasröhren von 1 cm Weite und 33 cm Länge senkrecht eingestellt, von denen die eine mit einer durch überschüssigen Säurezusatz von Hydrolyse vollkommen befreiten Vergleichsnormaleisenchloridlösung und die andere mit einer ähnlich zusammengesetzten, aber nur an $H^{\cdot}$-Konzentration verschiedenen Eisenchloridlösung gefüllt ist. Die untere seitliche Oberfläche dieser Röhren ist, um die darin befindliche Lösung vor der seitlichen Beleuchtung zu schützen, mit einem metallischen Zylinder umgefüllt. Die Beleuchtung der Lösungen geschieht von unten mittelst einer weissen Porcellanplatte, welche das diffundierte Tageslicht nach oben reflektiert. Der Glaszylinder enthält eine geeignet konzentrierte, fast vollkommen hydrolysierte $FeCl_3$-Lösung[1].

Die Messung des Farbenunterschieds der beiden Lösungen wird in folgender Weise ausgeführt. Indem man von oben die Länge entlang die Farbe der ganzen Lösungsschicht der beiden Vergleichsröhren vergleicht, bewegt man die Röhre mit der Normaleisenchloridlösung langsam auf und ab, während die andere, die zu messende Lösung enthält, mit ihrem Boden dicht an dem des Glaszylinders aufgesetzt, unberührt bleibt. Erreicht die Schicht der Eisenkolloidlösung zwischen dem Boden der bewegten Röhre und dem des Glaszylinders eine

[1] Vgl. die Fussanmerkung auf S. 223.

geeignete Dicke, so sehen die beiden Lösungen nach Art und Tiefe der Farbe ganz identisch aus. Die Schichtdicke, die nun an der Skala auf der Zylinderwand abzulesen ist, gibt den gesuchten Farbenunterschied in numerischer Grösse an. Hierbei darf man wohl annehmen, dass, wenn auch diese Schichtdicke nicht streng der hydrolytisch gegriffenen $FeCl_3$-Menge proportional zu setzen ist, doch es sich bei ihr etwa in derselben Weise verhält.

Die kolorimetrischen Versuche, die bei Zimmertemperatur (durchschnittlich 29°) ausgeführt wurden, geben folgende Ergebnisse an :—

Tabelle 13.

A. Zusammensetzung

der Normallösung : 2 ccm m/10 $FeCl_3$+15 ccm 4m NaCl+10 ccm H_2O+(4 ccm n HCl+a ccm n NaCl);

der zu messenden Lösung : 2 ccm m/10 $FeCl_3$+15 ccm 4m NaCl +10 ccm H_2O+(4 ccm n NaCl+a ccm n HCl);

der Reaktionsflüssigkeit : 4 ccm m/10 KJ+2 ccm m/10 $FeCl_3$ +15 ccm 4m NaCl+(5,8–a) ccm n NaCl+a ccm n HCl+Stärke +Wasser.

Gesamtvolum = 36,8 ccm. Temperatur = 29°

n HCl a	Schichtdicke	n HCl a	$v \times 10^5$
0,0	61	0,0	190 (v_o)
0,2	14	0,5	257
0,5	3	1,1	264
1,0	undeutl.	1,8	266
2,0	0	4,0	266
4,0	0		

B. Zusammensetzung

der Normallösung : 2,5 ccm 2,53m $FeCl_3$+15 ccm 4m NaCl +(5 ccm n HCl+a ccm n NaCl);

der zu messenden Lösung : 2,5 ccm 2,53m $FeCl_3$+15 ccm 4m NaCl+(5 ccm n NaCl+a ccm n HCl);

der Reaktionsflüssigkeit : 4 ccm m/10 KJ+2,5 ccm 2,53m $FeCl_3$ +15 ccm 4m NaCl+(5–a) ccm n NaCl+a ccm n HCl+Stärke +Wasser.

Gesamtvolum = 35 ccm. Temperatur = 29°.

n HCl a	Schichtdicke	n HCl a	$v \times 10^5$
0,0	39	0,0	350 (v_0)
0,1	29	0,15	362
0,3	13	1,0	386
0,6	5	2,0	393
1,0	2	5,0	395
5,0	0		

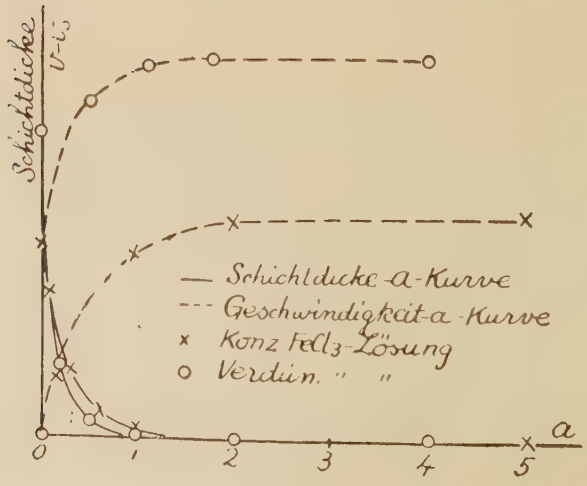

Fig. 4.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der verschieden angesäuerten Lösungen sind neben den kolorimetrischen Ergebnissen angegeben und die beiden sind in beistehender Figur veranschaulicht, woraus man eine Tatsache von grosser Bedeutung ersieht, dass die auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausgeübte Wirkung der Säure mit der aus Farbe gefolgerten Hydrolyse Hand in Hand geht.

3. Da die Hydrolyse durch Temperaturerhöhung fortschreitet, so muss das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit v_n einer unangesäuerten Reaktionslösung zu der v_s der stark säurigen mit der Temperaturerhöhung kleiner werden, was, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich, wirklich der Fall ist.

Tabelle 14.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :
b ccm m/10 $FeCl_3$+1 ccm für 40° (4 ccm für 18°) m/10 KJ+0 ccm für v_n (3 ccm für v_s) n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke +Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm.

b	40°			18°		
	$v_n \times 10^4$	$v_s \times 10^4$	v_n/v_s	$v_n \times 10^4$	$v_s \times 10^4$	v_n/v_s
0,5	1,61	3,75	0,429	1,44	2,25	0,640
1	4,34	7,51	0,578	3,20	4,49	0,713
3	16,1	22,4	0,720	10,7	13,5	0,808

4. Malfitano[1] hat gefunden, dass die Säuremenge, die nötig ist, um eine bestimmte Menge Ferrisalz zum unhydrolysierten Zustand zu bringen, mit der Temperaturerhöhung zunimmt. Das ähnliche wurde auch bei der Reaktionsgeschwindigkeit gefunden (Tabelle 15).

[1] C. r., **145**, 1275 (1907).

Tabelle 15.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

b ccm m/10 $FeCl_3$+1 ccm für 40° (4 ccm für 18°) m/10 KJ+a ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm.

a	18° v/v_s $b=0,5$	$b=1,0$	a	40° v/v^s b 0,5	$b=1,0$
0,0	0,640	0,713	0,0	0,429	0,578
0,04	0,834	0,860	0,2	0.843	0,908
0,2	0,962	0,968	0,4	0,889	0,918
1,0(3,0)	1,00	1,00	3,0	1,00	1,00

Die bisher besprochenen Versuchstatsachen deuten unzweifelhaft darauf hin, dass die beschleunigende Wirkung von Säure in der Zurückdrängung der Hydrolyse des Ferrisalzes besteht. Dass sie nur darin und nicht in irgend einer Wechselwirkung mit anderen Faktoren, wie z. B. mit KJ, steht, kann noch in folgender Weise bewiesen werden.

1. Aus den Versuchsresultaten, die Tabelle 16 angibt, ist zu ersehen, dass das Verhältnis der Anfangsgeschwindigkeit einer unangesäuerten Reaktionslösung zu der der mit einer bestimmten Menge Säure angesäuerten Reaktionslösung von der Konzentration des KJ unabhängig ist. Dass dieses Verhältnis von der Konzentration des Ferrisalzes abhängt, tritt ohne weiteres aus Fig. 2 hervor.

Tabelle 16.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+c ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18.°

a	$b=10$		$b=2$	
	$\frac{v_{c=0.1}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=3}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=0.1}}{v_{c=0}}$	$\frac{v_{c=3}}{v_{c=0}}$
3	1,058	1,206	1,176	1,312
2	1,056	1,200	1,170	1,312
1	1,052	1,200	1,176	1,312

2. Könnte die zugesetzte Säure irgend eine andere Wirkung als die genannte ausüben, so müsste diese Wirkung unabhängig von der Hydrolyse des Ferrisalzes stets bestehen. Da aber die Säurewirkung, wie oben besprochen, mit der Hydrolyse übereinstimmend sich verhält, so kann die Wirkung nicht anders als die genannte sein. Diese Tatsache kann man als die allerentscheidendste ansehen. Hierfür spricht noch die unten zu erwähnende Tatsache.

Bei sehr hoher Konzentration des Ferrisalzes, wobei die Hydrolyse unbedeutend ist, muss die Säurewirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit auch unbedeutend sein, vorausgesetzt dass sie in der Zurückdrängung der Ferrisalzhydrolyse allein besteht. Um dies experimentell zu prüfen, wurden die Versuche mit grossem Überschuss von $FeCl_3$ ausgeführt. Die Versuchsergebnisse sind unten angegeben :—

Tabelle 17.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :

0,5 ccm m/10 KJ+10 ccm 2,53 m $FeCl_3$+a ccm n HCl+10 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$v \times 10^5$
0	489
3	520

Wie ersichtlich, ist die Säurewirkung nunmehr, wenn mit den bisher erhaltenen verglichen, sehr klein und zeigt die Neigung, dass die Säurewirkung im Grenzen verschwinden würde. Dass das $FeCl_3$ in solcher konzentrierten Lösung (0,843 m) noch gewissermassen hydrolysiert ist, ist dadurch klar, dass die Farbe der unangesäuerten Lösung noch stark dunkler als die der sauren ist. Es ist also nicht zu verwundern, dass die Säurewirkung in der Tat noch etwas hinterbleibt. Wenn man aber die Reaktionsgeschwindigkeit dem hydrolytisch unangegriffenen Teil des $FeCl_3$ als proportional annimmt, so muss der Hydrolysengrad dieses Salzes in solcher konzentrierten Lösung so viel als 5,6 Proz. betragen. Solch ein hoher Hydrolysengrad kann ja mit den bisher gewonnenen[1] gar nicht in Einklang gebracht werden. Um diesen Widerspruch zu beseitigen, muss man wohl irgend eine katalytisch hemmende Wirkung der äusserst kleinen Menge des kolloidalen Eisenhydroxyds annehmen. Die Richtigkeit solcher Annahme ist jetzt nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da wir jetzt nur eine mangelhafte Kenntnis über den Hydrolysengrad des $FeCl_3$ haben.

3. Eine andere Methode, die auch zur Aufklärung der Säurewirkung dienen kann, wird weiter unten bei der Eröterung der theoretischen Geschwindigkeitsgleichung besprochen werden.

Hier mag es nicht ohne Interesse sein, die oben erhaltenen Ergebnisse der Säurewirkung vom theoretischen Standpunkt aus zu betrachten.

Denken wir uns, dass das $FeCl_3$, wie Goodwin[1] annahm, im Sinne der Gleichung $FeCl_3+H_2O=HCl+FeCl_2OH$ hydrolytisch gespalten wird, dass es mit KJ nach erster Potenz seines hydrolytisch unangegriffenen Teils reagiert, ferner dass die erste Dissoziation des $FeCl_3$ und die der HCl vollständig sind und schliesslich dass $FeCl_2OH$ als Base gar nicht dissoziiert. Unter diesen Annahmen wollen wir die v/b–b– und v/b–a–Kurve (vgl. Fig. 2 und 3) mathematisch untersuchen.

---

[1] Goodwin, Zeit. phys. Chem., **21**, 1 (1897).

Befinden sich in der Lösung b Mole von $FeCl_3$, x Mole von denen hydrolysiert sind, und a Mole von HCl und bezeichnet man mit K das Verhältnis des Ionenprodukts des Wassers zur Gleichgewichtskonstanten der Base, so erhält man die Gleichung

$$\frac{(a+x)x}{b-x}=K,$$

welche, da die Reaktionsgeschwindigkeit $v=k(b-x)$ ist, in folgende übergeht:

$$\frac{v}{b}\cdot\frac{kK}{b}=\left(\frac{ak}{b}+k-\frac{v}{b}\right)\left(k-\frac{v}{b}\right).$$

Betrachtet man in dieser Gleichung a und v/b als zwei Variable, so stellt die Gleichung eine Hyperbel dar, deren zwei Asymptoten durch

$$\frac{v}{b}-\frac{k}{b}a=k+\frac{kK}{b}$$

und

$$\frac{v}{b}=k$$

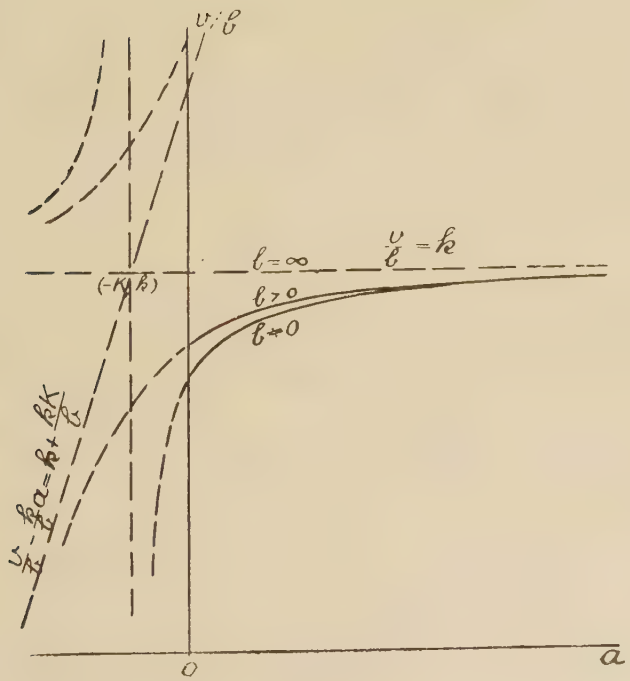

Fig. 5.

gegeben werden können. Wird also die Hyperbel graphisch dargestellt, so haben wir die Kurven, wie Fig. 5 zeigt, und zwar haben die ausgezogenen Teile eine physikalische Bedeutung; sie stimmen, wie ersichtlich, mit den Kurven der Fig. 3 der Hauptsache nach gut überein.

Um demnächst die Wirkungsweise einer bestimmten Säuremenge auf varierende Ferrisalzmengen zu erklären, betrachten wir in der Gleichung b und v/b als zwei Variable. Wird die Gleichung nach v/b gelöst, so erhält man

$$\frac{v}{b}=k\left\{1+\frac{a+K}{2b}-\frac{\sqrt{(a+k)^2+4Kb}}{2b}\right\}.$$

Verändert man a, so erhält man eine Schar von Kurven, und da v/b mit a zugleich zunimmt, so müssen sich diese Kurven nach der Grösse von a von oben nach unten übereinander lagern. Wie ersichtlich, haben diese Kurven eine gemeinsame zur b-Achse parallele Asymptote

$$v/b=k,$$

welche die Kurven bei unendlich grossem Wert von b zu berühren sind. Die dem unendlich grossen Wert von a entsprechende, also die oberste Kurve, kommt mit dieser Asymptote zur Deckung.

Für kleineren Wert von b lässt sich die Gleichung in folgende Annäherungsgleichung überführen:

$$\frac{v}{b}=\frac{ak}{a+K}+\frac{K^2k}{(a+K)^3}b.$$

Ist a gleich Null, so geht diese gerade Linie durch den Anfangspunkt und hat die grösste Neigung. Nimmt a zu, so nimmt der Abschnitt auf der v/b-Achse auch zu, aber die Neigung dagegen ab. Für unendlich grossen Wert von a geht die Linie offenbar in die Asymptote

$$v/b=k$$

über.

Aus dem bisher Erörterten kann man nun die gesuchten v/b-b-Kurven graphisch darstellen, welche offenbar in wesentlichen Punkten

vollständig mit denen der Fig. 2 (gestrichene Teile einschliessend,) übereinstimmen können.

Wir sind ferner imstande, theoretisch die oben erwähnte Tatsache zu erklären, dass das Fe··· mit dem KJ fast nach zweiter Ordnung reagieren kann, vorausgesetzt dass die Lösung unangesäuert und am Fe··· sehr verdünnt ist. Die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit kann unter diesen Bedingungen annähernd folgenderweise geschrieben werden :

$$\frac{v}{b^2} = \frac{k}{K} - \frac{2k}{K^2} b.$$

Da das zweite Glied gegen das erste sehr klein ist, sø nimmt v/b^2 mit der Zunahme von b sehr wenig ab, d. h. die Reaktionsordnung des Fe··· ist in diesem Falle sehr wenig kleiner als zwei.

Aus der angenäherten Geschwindigkeitsgleichung hat man

$$\frac{v/b}{k} = \frac{a}{a+K} + \frac{K^2}{(a+K)^3} b.$$

Der Grenzwert von v/b bei unendlich grossem Wert von a ist k. Also muss die zuzusetzende Menge von Säure, die dazu nötig ist, um v/b praktisch seinen höchsten Wert k erreichen zu lassen, von der Menge Ferrisalz b fast unabhängig sein, vorausgesetzt dass b so klein und a so gross ist, dass das zweite Glied gegenüber dem ersten nahezu zu vernachlässigen ist. Diese der Hydrolyse eigentümliche theoretische Folgerung[1] ist wirklich der Fall, wie aus Fig. 3 gleich zu ersehen ist.

Zusammenfassung. Das Fe··· reagiert mit KJ bei Gegenwart von überschüssigem NaCl nach erster Potenz seiner Gesamtkonzentration, vorausgesetzt dass es keine Hydrolyse erleidet.

7 ÜBER DAS VERHALTEN DES JODIONS.

Die Reaktionsordnung des J′ wurde auch bei Gegenwart überschüssigen NaCl aus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der verschieden

[1] Malfitano, C. r., **145**, 1275 (1907).

zusammengesetzten Reaktionsflüssigkeiten bestimmt, und gefunden, dass sie zwischen eins und zwei liegt.

TABELLE 18.

Zusammensetztung der Reaktionsflüssigkeit :

a ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+c ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

$c=0$

a	$b=10$			$b=2$		
	$v\times10^5$	$v/a\times10^6$	$v/a^2\times10^6$	$v\times10^5$	$v/a\times10^6$	$v/a^2\times10^6$
3	228	760	253	41,7	139	46,3
2	111	555	277	20,4	102	51,0
1	35,7	357	357	6,5	65	65,0

$c=1$

3	241	803	267	49,0	163	54,4
2	117	585	293	23,8	119	59,5
1	37,5	375	375	7,6	76	76,0

$c=3$

3	275	917	306	54,7	182	60,8
2	133	665	332	26,7	133	66,8
1	42,8	428	428	8,5	85	85,0

8. MECHANISMUS DER REAKTION.

Jetzt will ich zur Überlegung des Mechanismus der betreffenden Ionenreaktion übergehen. Hierbei tritt die Tatsache hervor, dass die reagierenden Ionen mit entgegengesetzter Elektrizität geladen sind, d. h. dass sie die wesentlichen Bestandteile für Salzbildung sind. Es scheint mir also unnatürlich, die Reaktion gewöhnlicherweise nur auf das Zusammenstossen beider reagierenden Ionen zu beschränken; man muss vielmehr diese Reaktionsart als einen zur gesamten Reaktion nur wenig beitragenden speziellen Fall derjenigen Reaktionsart betrachten, die nichts anderes als die Zersetzung von durch Miteinanderlagerung beider Ionen gebildeten Ionengruppen[1] ist.

Um diese Hypothese des Reaktionsmechanismus zu begründen, muss man zunächst experimentell beweisen, dass die vermuteten Ionengruppen wirklich in einer Ferri–Jodsalzlösung vorhanden sind.

In erster Linie kann man das Vorhandensein der Ferri–Jodionengruppen in der durch Zusammengiessen von $Fe_2(SO_4)_3$– und BaJ_2–Lösungen hergestellten nur $Fe^{\cdots}$, J' und $Ba^{\cdot\cdot}$ enthaltenden Lösung aus der Tatsache folgern, dass die an ihr gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nicht sehr gross ist (S. 214). Der Grund hierfür liegt darin, dass, falls die genannten Ionengruppen wegen ihrer extremen Unbeständigkeit nicht existieren können, die Reaktionsgeschwindigkeit sehr gross sein muss, da die entgegengesetzt geladenen Ionen $Fe^{\cdots}$ und J', ohne miteinander zu verbinden, vollständig gleichgültig nebeneinander nicht existieren können und noch dazu, ihre Miteinanderbindung sehr schnell zu geschehen angenommen werden kann[2].

---

1) Unter Ionengruppen will ich, sofern als es keine andere geeignete Bezeichnung gibt, diejenigen Gruppen verstehen, welche aus dem $FeCl_3$–Molekül und seinen intermediären Dissoziationsprodukten durch Ersetzung von einem bis drei Chloratomen durch Jodatome entstehen sollen (vgl. S. 240).

2) Aus zahlreichen Tatsachen ist es klar, dass die Einstellung des Ionengleichgewichts im allgemeinen sehr schnell sich erfolgen kann, hierzu spricht noch die Tatsache, dass die Braunfärbung der $FeCl_3$–Lösung beim Zusatz von KBr-Lösung, eine der vorliegenden Reaktion sehr verwandte, augenblicklich geschieht.

Um nun das Nähere über den elektrolytischen Dissoziationszustand des vermuteten Ferrijodids kennen zu lernen, wurde versucht, die elektrolytische Leitfähigkeit von gemischten Lösungen des $FeCl_3$ mit KCl, KBr bezw. KJ zu messen.

Die genannten Alkalihaloide haben fast denselben Dissoziationsgrad und auch fast dieselbe Leitfähigkeit; man ist deshalb imstande, aus den Abweichungen der gefundenen Leitfähigkeit der Gemische von der Summe der einzelnen Leitfähigkeiten den Dissoziationszustand in jedem Gemische zu vergleichen.

Es wurde, wie folgende Versuche zeigen (Tabelle 19), gefunden, dass diese drei Gemische fast dieselbe Leitfähigkeit besitzen, woraus folgt, dass die $FeCl_3$–KJ–Lösung notwendigerweise die vermuteten Ferri-Jodionengruppen enthält, gerade so wie die $FeCl_3$–KBr–Lösung Ferri–Bromionengruppen enthält.

Um die Leitfähigkeit der sich umwandelnden $FeCl_3$–KJ–Lösung zu messen, wurde eine Methode ersonnen.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Mariotteschen Flaschen, einem besonders konstruierten Widerstandsgefäss und zwei gläsernen Spiralröhen, welche die beiden Flaschen mit dem Widerstandsgefäss verbinden.

Das Widerstandsgefäss besteht aus einer Glasröhre R_1 (Fig. 9) von 13 cm Länge und 1,5 cm Weite und einer kleinen Glaskugel K von 1,5 cm Durchmesser, welche mit dem einen Ende der Röhre durch ein Stückchen Glasröhre R_2 von 1,5 cm Länge und 0,6 cm Weite verbunden ist. Die erstere Röhre ist nahe an ihrem anderen Ende, welches zur Einführung und Festhaltung der Elektroden dient, mit einer seitlichen Röhre R_3 versehen. Die Kugel hat zwei Einleitungsröhren R_4, R_5, durch welche die beiden zu mischenden Salzlösungen von den Mariotteschen Flaschen hineintreten können. In der Kugel befindet sich ein Eisenstückchen, welches durch einen aussen befindlichen durch intermittierenden Strom durchflossenen Elektromagneten in heftige Bewegung gesetzt werden kann. Die beiden Elektroden befinden sich nahe an jedem Ende des Röhrchens R_2. Die eine E_1 besteht aus einem spiralförmig gewundenen Platinbändchen und die andere E_2 aus einem

zickzackförmig umgebogenen, ringförmigen Platinbändchen. Diese platinierten Elektroden haben genügend grosse nutzbare Oberfläche. Da sie derart montiert sind, dass sie gegen die fliessende Flüssigkeit keine widerstehende Oberfläche darbieten, so gestatten sie ein ganz freies Durchfliessen der Flüssigkeit, was im vorliegenden Falle eine wichtige Bedingung ist. Da die zu messende Flüssigkeit sich im Gang der Umwandlung befindet, so ist es wesentlich notwendig, durch Verkürzung des Elektrodenabstandes sofort nach ihrer Vermischung zu messen. Durch Benutzung des kleinen Röhrchens zwischen den beiden Elektroden erzielt man eine geeignete Grösse von Widerstand, welche eine genauere Messung des Leitvermögens gestattet.

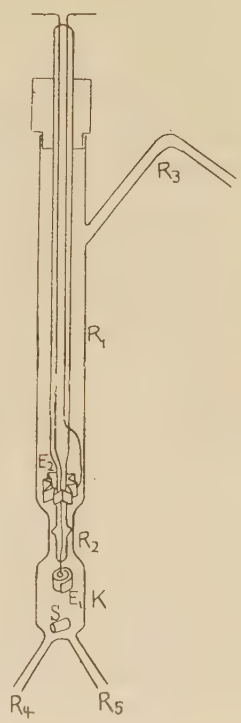

Fig. 6.

Die Mariotteschen Flaschen, welche die zu vermischenden Salzlösungen enthalten, sind in einem oberen Thermostaten eingetaucht. Je eine daraus ausfliessende Lösung wird nach Durchgehen durch eine Spiralröhre in die Kugel des Widerstandsgefässes hineintreten. Die beiden Lösungen werden darin durch das hin und her tanzende Eisenstückchen vollständig durchgemischt und steigen in der schief gehaltenen Röhre empor, um schliesslich durch die seitliche Röhre R_3 nach aussen auszuströmen. Die beiden Spiralröhren und der untere Teil des Widerstandsgefässes sind in einem unteren Thermostaten eingetaucht. Die Mariotteschen Flaschen funktionieren sehr befriedigend und die daraus fliessenden Flüssigkeitsmengen behalten, wenn sie auch nicht einander gleich sind, doch stets ein von eins ein wenig abweichendes konstantes Verhältnis bei, und die pro Minute ausströmende gemischte Flüssigkeitsmenge bleibt stets dieselbe. Durchmischung geschieht auch vorzüglich, was durch das scharfe konstante Tonminimum zu erkennen ist. Die eigentliche Leitfähigkeitsmessung geschieht nach gewöhnlicher Laboratoriumsmethode, und die erhaltenen Resultate dürfen keinen

Anspruch auf hohe Genauigkeit machen.

Die Versuchsergebnisse sind unten angegeben :—

Tabelle 19.

Aus der Flasche (1) fliesst die Lösung der Zusammensetzung von	Aus der Flasche (2) fliesst die Lösung der Zusammensetzung von	Leitfähigkeit
(1) 250 ccm m/10 $FeCl_3$+ 500 ccm Wasser	Wasser	$L_1=6027$ (in willkürlicher Einheit)
(2) Wasser	100 ccm m/10 KX+300 ccm Wasser	L_2
(3) Dieselbe wie (1)	Dieselbe wie (2)	L_3

Temperatur=18°.

KX	L_2	L_3	L_1+L_2	$L_1+L_2-L_3$
KCl	1186	6772	7213	441
KBr	1193	6853	7220	367
KJ	1162	6811	7189	378

Es gibt noch eine andere wenn auch qualitative Bestätigung dieser Schlussfolgerung, nämlich die Untersuchung der Farbe der $FeCl_3$–KJ–Löung. Falls man die beiden Salzlösungen vermischt, so wird das Gemisch durch die sofortige Jodabscheidung braun gefärbt werden. Setzt man dazu eine Thiosulfatlösung hinzu, um das schädliche Jod zu beseitigen, so färbt sich das Gemisch diesmal blutrot. Um die wahre Farbe des Gemisches kennen zu lernen, soll man folgenderweise verfahren. In einem der zwei Keile des Krüssschen Kolorimeters mischt man möglichst schnell eine bestimmte Menge von $FeCl_3$–Lösung und von KJ–Lösung mit einander, welch letztere ein wenig Stärke und eine geeignete Menge von Thiosulfat enthält.

Die Mischung geschieht in folgender Weise: Man stellt eine mit der KJ–Lösung gefüllte Pipette von ziemlich grosser Spitzenöffnung gleich oben in den $FeCl_3$–Lösung enthaltenden Keil ein. Indem man den Quetschhahn der Pipette öffnet, bläst man den Pipetteninhalt möglichst schnell in den Keil hinein ; hierbei wird das Hineinblasen mittels eines langen Gummischlauchs erzielt, ohne dass man dabei sein Augen von dem Beobachtungsrohr zu entfernen braucht. Der andere Keil enthält die Vergleichsnormallösung, welche sich von der reagierenden Lösung nur dadurch unterscheidet, dass jene KCl anstatt KJ enthält ; sie muss offenbar nach vollständiger Entfärbung der blutroten Ferrithiosulfatfarbe gebraucht werden. Die tiefrote Farbe der frisch zusammengebrachten Lösung in dem ersten Keil wird durch ständig sich befreiendes Jod immer schwächer werden, und in etwa zehn Sekunden wird das zugesetzte Thiosulfat vollständig durch Jod verbraucht, in welchem Augenblick die Blaufarbe der Jodstärke plötzlich auftritt. Der Farbenvergleich der beiden Lösungen gleich vor dem Auftritt der Blaufarbe kann ohne grosse Schwierigkeit geschehen. Die Schlussfolgerung aus wiederholten Beobachtungen ist die, dass die wahre Farbe der $FeCl_3$–KJ–Lösung etwas brauner als die der $FeCl_3$–KCl–Lösung ist, was darauf hindeutet, dass die erstere Lösung notwendigerweise die Ferri–Jodionengruppen enthalten muss. Hier sei beiläufig erwähnt, dass die Farbe der $FeCl_3$–KJ–Lösung ganz unerwartet viel weniger intensiv als die der $FeCl_3$–KBr–Lösung gefunden wurde. Nach der Stellung des Jodes im periodischen System sollte man betreffs der Farbe eher das Umgekehrte erwarten.

Aus dem bisher Gesagten darf man es wohl als begründet betrachten, dass die $FeCl_3$–KJ–Lösung die Ferri–Jodionengruppen enthält. Man hat aber zur mathematischen Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit nötig, die quantitativen Beziehungen zwischen den Konzentrationen dieser Ionengruppen klar zu machen. Diese Frage kann man mathematisch streng behandeln[1], aber hier will ich in einer

[1] Vgl. meine Abhandlung über den Gleichgewichtszustand gemischter Salzlösung : diese Memoirs, VIII (1924).

weniger strengen aber leicht verständlichen Weise die Resultate ableiten. Jedenfalls muss man sich hierbei eine Grundannahme vorstellen, nämlich, die, dass sowohl Cl′ als auch J′ sich in elektrolytischer Hinsicht auf ganz dieselbe Weise verhalten, eine Annahme, die auf Grund der vorhergehend erwähnten Tatsachen gewissermassen anerkannt werden muss.

Wir denken uns eine Lösung, welche eine bestimmte Menge von $FeCl_3$, NaJ, HCl und NaCl enthält. Die Lösung enthält also eine grosse Anzahl m von Cl′ und n von J′ und diese beiden Ionen haben, zufolge der oben gemachten Annahme, ebenso für Vereinigung mit allen positiv geladenen Ionen bezw. Ionengruppen, als für Hinterlassen der sie enthaltenden Ionengruppen ganz dieselbe Wahrscheinlichkeit. Daraus folgt nach einigem Nachdenken, dass jede mikroskopisch (d. h. die Erkennung der atomischen Individualität gestattend) geteilte Abteilung des Lösungsinhalts das Chlor und Jod im Verhältnis $m : n$ enthalten muss, vorausgesetzt dass bei der Abteilung der Unterschied zwischen diesen beiden Ionenarten völlig ausser Betracht gelassen worden ist. Also in den einzelnen Abteilungen : X′, NaX, HX, $FeX^{\cdot\cdot}$, $FeX_2^{\cdot}$, FeX_3; müssen Chlor und Jod stets im demselben Verhältnis $m : n$ vorhanden sein. Hier bedeutet X′ das negative Ion, d. h. Cl′ bezw. J′.

In der betreffenden Lösung, in welcher sich schon das Ionengleichgewicht eingestellt hat, müssen die einzelnen Ionen X′, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und $H^{\cdot}$, und Ionengruppen $FeX^{\cdot\cdot}$, $FeX_2^{\cdot}$, FeX_3, NaX und HX in bestimmten Mengen vorhanden sein. Sie müssen theoretisch durch die Funktionen der Dissoziationskonstanten der Ionengruppen und der zugesetzten Salzmengen eindeutig gegeben werden.

Hier wollen wir diese bestimmte Anzahl der einzelnen Ionengruppen : $FeX^{\cdot\cdot}$, $FeX_2^{\cdot}$ und FeX_3 mit b, c und d bezeichnen. So bestehten

b $FeX^{\cdot\cdot}$ aus $b\frac{m}{m+n}$ $FeCl^{\cdot\cdot}$ und $b\frac{n}{m+n}$ $FeJ^{\cdot\cdot}$;

c $FeX_2^{\cdot}$ enthalten $2c\frac{m}{m+n}$ Cl′ und $2c\frac{n}{m+n}$ J′.

Die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von $FeCl_2^{\cdot}$, $FeClJ^{\cdot}$ und $FeJ_2^{\cdot}$ aus

$$2c\frac{m}{m+n}\ Cl' \quad \text{und} \quad 2c\frac{n}{m+n}\ J'$$

steht im Verhältnis

$$2c\frac{m}{m+n}C_2 \ : \ 2c\frac{m}{m+n}\cdot 2c\frac{n}{m+n} \ : \ 2c\frac{n}{m+n}C_2,$$

welches durch Vernachlässigung von eins gegen die grosse Anzahl c einfach folgenderweise umgeschrieben werden kann:

$$m^2 : 2mn : n^2.$$

Nimmt man hierbei an, dass die Anzahl der einzelnen Ionengruppen zu ihrer Entstehungswahrscheinlichkeit proportional sei, so erhält man die Anzahl

$c\frac{m^2}{(m+n)^2}$ für $FeCl_2^{\cdot}$,

$c\frac{2mn}{(m+n)^2}$ für $FeClJ^{\cdot}$,

$c\frac{n^2}{(m+n)^2}$ für FeJ'_2

Ganz in ähnlicher Weise erhält man die Anzahl

$d\frac{m^3}{(m+n)^3}$ für $FeCl_3$,

$d\frac{3m^2n}{(m+n)^3}$ für $FeCl_2J$,

$d\frac{3mn^2}{(m+n)^3}$ für $FeClJ_2$,

$d\frac{n^3}{(m+n)^3}$ für FeJ_3.

Von diesen Ionengruppen haben folgende sechs:

$FeJ^{\cdot\cdot}$, $FeClJ^{\cdot}$, $FeJ_2^{\cdot}$, $FeCl_2J$, $FeClJ_2$, FeJ_3,

die reaktionskinetische Bedeutung.

Man ist nun imstande, die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit (v) mathematisch zu formulieren, nämlich,

$$v = k'_1 b \frac{n}{m+n} + k_2' c \frac{2mn}{(m+n)^2} + k_3' c \frac{n^2}{(m+n)^2} + k_4' d \frac{3m^2 n}{(m+n)^3}$$

$$+ k_5' d \frac{3mn^2}{(m+n)^3} + k'_6 d \frac{n^3}{(m+n)^3},$$

wobei k'_1 usw. den Koeffizient der Zersetzungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionengruppen bezeichnen. Was die Grössenordnung dieser Koeffizienten betrifft, so darf man wohl vernünftigerweise annehmen, dass die am Jodatome reicheren Ionengruppen einen grösseren Koeffizient als die daran ärmeren besitzen, also $k_3' > k_2'$ und $k_6' > k_5' > k_4'$.

Jede zerfallsfähige, d. h. zur Reaktionsgeschwindigkeit beitragende Ionengruppe enthält ein Atom des Eisens und ein bis drei Atome des Jodes. Also muss die Reaktionsordnung des Ferriions eins und die des Jodions eine gemischte von eins, zwei und drei sein. Es folgt aber aus dem früher Gesagten, dass die Mengen der betreffenden Ionengruppen nach dem Massenwirkungsgesetz aus den einzig bekannten Gesamtmengen der zugesetzten Salze nicht einfacherweise berechnet werden können, d. h. in der vorliegenden Geschwindigkeitsgleichung sind die Grössen b, c und d je eine verwickelte Funktion der Ferri-, Jod- und Chlorsalzmenge. Die Gleichung ist also nicht ohne weiteres auf experimentelle Ergebnisse gewöhnlicherweise ausgeführter Versuche anwendbar, und umgekehrt, können solche Ergebnisse keine richtige Reaktionsordnung weder des Ferri- noch des Jodions geben.

Es gibt doch ein Verfahren, welches die wahre Reaktionsordnung der beiden Ionen angeben und auf dessen Versuchsresultate man die theoretische Geschwindigkeitsgleichung unmittelbar anwenden kann. Dies besteht darin, dass man ein gut lösliches, stark dissoziierendes Chlorid im Überschuss gegenüber Ferri- und Jodsalz zur Lösung zusetzt. Beim Konstanthalten der Ferrisalzmenge werden dann die Grössen b, c und d von der Jodsalzmenge unabhängig, da sie durch m und n nicht einzeln, sondern, wie schon oben besprochen wurde, nur durch die Summe $m+n$ oder speziell hierbei fast allein durch m bestimmt werden. In diesem Falle kann man die Mengen der Jodatom enthaltenden Ionengruppen einfach aus der gesamten Jodsalzmenge

berechnen, es verändert sich nämlich die Menge der ein Jodatom enthaltenden Ionengruppen in der ersten, die der zwei Atome enthaltenden in der zweiten und die der drei Atome enthaltenden in der dritten Potenz der gesamten Jodsalzmenge.

Verändert man in grossem Überschuss von Chlorid die Ferrisalzmenge allein, so werden sich b, c und d sämtlich zwar verändern, aber in ganz einfacher Weise, d. h. der gesamten Ferrisalzmenge proportional, wie gleich unten bewiesen werden soll.

FeX_3 dissoziiert im allgemeinen in folgendem Schema

$$Fe''' + X' \rightleftharpoons FeX''$$
$$FeX'' + X' \rightleftharpoons FeX'_2$$
$$FeX'_2 + X' \rightleftharpoons FeX_3.$$

Bezeichnet man mit K_1, K_2, K_3 die Gleichgewichtskonstanten des ersten, zweiten bezw. dritten Ionengleichgewichts und mit a, b, c, d, e, die Menge von Fe''', FeX'', FeX'_2, FeX_3 bezw. X', so erhält man

$$ae = K_1 b,$$
$$be = K_2 c,$$
$$ce = K_3 d.$$

Ver-p-facht man die FeX_3-Menge, so wird

$$a \text{ in } \alpha a,$$
$$b \text{ in } \beta b,$$
$$c \text{ in } \gamma c,$$
$$d \text{ in } \delta d,$$
$$e \text{ in } \varepsilon e,$$

übergehen. Aus den nehen Gleichgewichtsbedingungen

$$\alpha a \varepsilon e = K_1 \beta b \text{ usw.}$$

erhält man die Beziehungen

$$\alpha\varepsilon = \beta \text{ usw. oder } \beta = \alpha\varepsilon;\ \gamma = \alpha\varepsilon^2;\ \delta = \alpha\varepsilon^3.$$

In Gegenwart von überschüssigem Chlorsalz wird die gesamte Cl'-Menge nicht beträchtlicherweise verändert, also $\varepsilon = 1$, woraus

$\alpha=\beta=\gamma=\delta$ folgt. Da aber die gesamte Menge des Ferrisalzes ver-p-facht wurde, so muss

$$\alpha=\beta=\gamma=\delta=p$$

sein, d. h. die Grössen a, b, c und d verändern sich der Gesamtmenge des Ferrisalzes prorortional, was zu beweisen war.

Beim Gebrauch von überschüssigem Chlorsalz kann man also die Geschwindigkeitsgleichung in folgender einfacher Form umschreiben:

$$v = (k_1 a + k_2 a^2 + k_3 a^3)\ b,$$

wobei a und b die Gesamtmenge von Jod- bezw. Ferrisalz, und k_1, k_2 und k_3 die davon unabhängigen Konstanten bezeichnen.

Falls Cl′ gegen J′ in grossem Überschuss vorhanden ist, nehmen die Mengen der reaktionsfähigen Ionengruppen, wie ersichtlich, mit dem Zuwachs der darin enthaltenen Jodatomzahl äusserst stark ab, da hierbei n/m sehr klein ist. Im Vorhergehenden (S. 242) wurde angenommen, dass die Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten der an Jodatom reicheren Ionengruppen grösser als die der an ihm ärmeren sind. Falls die ersteren Koeffizienten gegen die letzteren genügend gross sind, so können die an Jodatom reicheren Ionengruppen trotz ihrer geringen Konzentrationen noch zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit etwas beitragen. Unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen trifft dies bei den zwei Jodatome enthaltenden Ionengruppen zu, aber nicht bei der drei Jodatome enthaltenden; es scheint also ihre Zerfallsgeschwindigkeit ihre sehr geringe Konzentration wohl nicht kompensieren zu können. Die Versuchsergebnisse können tatsächlich durch folgende einfache Form genau wiedergegeben werden (s. w. u.):

$$v = (k_1 a + k_2 a^2)\ b.$$

Aus den theoretisch berechneten Mengenverhältnissen der Ionengruppen ersieht man, dass, wenn die Chlorsalzmenge abnimmt, die Mengen der an Jodatom ärmeren Ionengruppen verhältnismässig schneller abnehmen. In diesem Fall muss sich die durchschnittliche

Reaktionsordnung des J′ höher ergeben. Tabelle 20 veranschaulicht diese Zunahme der Reaktionsordnung. Wenn man dabei die Ionengruppen von dem Typus FeX_3 durch Zusatz von überschüssigem Ferrisalz vermehrt, so wird auch FeJ_3 zunehmen. Durch dieses Verfahren gelang es mir, die dritte Ordnung von J′ deutlich zutage zu bringen, indem die durchschnittliche Ordnung nunmehr grösser als zwei ist, eine wichtige Tatsache.

Tabelle 20.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

1) 3,5—1,5 ccm m/10 KJ[1] + 6 ccm m/10 $FeCl_3$ + 3 ccm n HCl + *a* ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	Durchschnittliche Reaktionsordnung
3	1,97
9,5	1,87
15	1,78

2) 3,5—1,5 ccm m/10 KJ + 2,5 ccm 2,53 m $FeCl_3$ + 1 ccm n HCl + Stärke + Wasser.

Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

Durchschn. Reaktionsordnung = 2,14.

Die durchschnittliche Reaktionsordnung wurde nach der van't Hoffschen Differentialmethode berechnet.

Es sei hier noch gezeigt, was für eine Reaktionsordnung des Fe··· sich ergibt, falls die Reaktionsflüssigkeit, wie gewöhnlich, am Chlorsalz nicht überschüssig ist. Wir denken uns eine $FeCl_3$-Lösung, welche NaCl und NaJ, welche beide vollständig dissoziierend angenommen sind, im Verhältnis $m : n$ enthält. Man setze Fe···[2] zur Lösung hinzu,

[1] Hier wird KJ statt NaJ gebraucht, hierüber vgl. Anhang S. 279.

[2] Man muss hierbei erst $FeCl_3$ hinzufügen und dann durch Wegnahme entsprechender Menge NaCl die Zunahme an Cl′ kompensieren.

bis seine Gesamtkonzentration ver-p-facht wird und ergänze die dadurch herbeigeführte Verminderung der negativen Ionen[1] durch Zusatz einer geeigneten Menge vom NaCl-NaJ-Gemische, in welchem die beiden Salze im Verhältnis $m : n$ vorhanden sind, so erhält man folgende Beziehungen :

$$\varepsilon=1, \quad \alpha=\beta=\gamma=\delta. \quad \text{(s. oben).}$$

Da Fe··· ver-p-facht wurde, so besteht die Beziehung

$$\alpha=\beta=\gamma=\delta=p,$$

d. h. die Ionengruppen, also auch die Reaktionsgeschwindigkeit werden durch Ver-p-fachung des Ferriionengehalts auch ver-p-facht. Bei dem wirklichen Versuche braucht man $FeCl_3$. In diesem Falle muss man daher das nachher zugesetzte NaCl-NaJ-Gemisch durch die äquivalente Menge von NaCl ersetzen, wodurch die ver-p-fachte Reaktionsgeschwindigkeit natürlich verkleinert werden muss. Es genügt noch nicht ; die nachher zugesetzte Cl'-Menge ist kleiner als die der Fe···-Zunahme entsprechende.[1] Wir haben deshalb noch eine Menge NaCl zur Lösung zuzusetzen, wodurch aber, wie experimentell bewiesen[2], die Reaktionsgeschwindigkeit herabgedrückt werden muss.

Es muss also nach gewöhnlicher Versuchsmethode die Reaktionsordnung des Fe··· kleiner als eins gefunden werden, was tatsächlich der Fall ist, wie aus folgenden Versuchsergebnissen ersichtlich :—

TABELLE 21.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit :
3 ccm m/10 KJ+a ccm m/10 $FeCl_3$+1 ccm n HCl+Stärke+Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

[1] Diese Verminderung kann man mathematisch beweisen. Hierüber vgl. meine Abhandlung über die Dissoziation mehratomiger Salze : diese Memoirs, VIII (1924).

[2] Jede Zunahme von NaCl-Konzentration drückt die Reaktionsgeschwindigkeit herab, aber von einer sehr hohen Konzentration (ca. 2 n) ab tritt das Umgekehrte auf. Diese Erscheinung kann auch bei den anderen Salzen, wie $NaNO_3$, KBr, $NaClO_3$, $NaClO_4$ und $Na_2S_4O_6$, beobachtet werden.

a	$v \times 10^5$	$\frac{v}{a} \times 10^5$
10	1100	110
6	810	135
3	538	179

Bisher haben wir uns mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen Fe··· und J′ beschäftigt, nunmehr wollen wir zur nächsten Frage der verzögernden Wirkung des Fe·· übergehen. Es wurde schon oben gezeigt, dass das Fe·· seine Wirkung nur während der Periode vom Zusammentreffen der beiden reagierenden Ionen bis zum Schluss der chemischen Umwandlung ausüben muss, und andererseits, dass in der reagierenden Ferri–Jodsalzlösung Ferri–Jodionengruppen wirklich vorhanden sind. Es scheint mir also natürlich, hieraus zu folgern, dass die Wirkung des Fe·· gerade auf diese Ionengruppen ausgeübt werden muss. Die eigentümliche verzögernde Wirkung des Fe·· könnte wohl ihren Grund darin besitzen, dass es sich von dem in den reagierenden Ionengruppen enthaltenen Fe··· nur durch seine elektrische Ladung unterscheidet, und dass es selbst ein Reduktionsmittel ist.

Jedenfalls muss das Fe··, um seine Wirkung ausüben zu können, mit einer der sich gerade umsetzenden, oder kurz, kritischen Ionengruppen zusammentreffen, also muss die Wirkung der Konzentration des Fe·· und der der kritischen Ionengruppen proportional sein. Die verzögernde Wirkung des Fe·· sollte aber durch Vorhandensein des Fe··· verhindert werden, da seine Wirkung sich gerade der des Fe·· gegenüberstellt. Hier will ich daher annehmen, dass die Wirkung des Fe·· nicht durch seine absolute sondern seine relative Konzentration zu der des Fe··· bestimmt wird.

Wenn n, c und b die Konzentration der kritischen Ionengruppen, des Fe·· bezw. Fe··· bedeuten, so kann man die Menge der kritischen Ionengruppen, welche pro Zeiteinheit die Wirkung des Fe·· erleiden, mit $k'_1 nc/b$, und ferner die, welche, pro Zeiteinheit, ohne Fe··–Wirkung zu erleiden, sich umsetzen, mit $k'_2 n$, und schliesslich die, welche, ohne

$Fe^{\cdot\cdot}$–Wirkung zu erleiden, pro Zeiteinheit von selbst in den gewöhnlichen Zustand zurückkehren, mit $k'_3 n$ bezeichnen, wobei k'_1 usw. Proportionalitätsfaktoren angeben. Während die kritischen Ionengruppen auf diese Weise verschwinden, werden sie andererseits aus den im gewöhnlichen Zustand befindlichen Ionengruppen ständig neugebildet, deren Geschwindigkeit wohl der Geschwindigkeit in Abwesenheit des $Fe^{\cdot\cdot}$ d. h. $v = (k_1 a + k_2 a^2)\, b$, proportional zu setzen ist.

Dieses Verschwinden und die Neubildung führen praktisch momentan zu einem stationären Zustand. Davon kann man sich durch folgende experimentelle Tatsache überzeugen: Die Reaktionsgeschwindigkeit, welche eine reagierende Ferri–Ferro–Jodsalzlösung zu einem von dem Moment des Zusammengiessens an lange verflossenen Zeitpunkt aufweist, wurde gleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit derjenigen Lösung gefunden, deren Zusammensetzung gerade der ersteren zum genannten Zeitpunkt entspricht.

Bei dem stationären Zustand besteht die Beziehung

$$k'_1 nc/b + k'_2 n + k'_3 n = k'_4 v,$$

woraus man

$$n = k'_4 v/(k'_1 \frac{c}{b} + k'_2 + k'_3)$$

erhält.

Die gesuchte Geschwindigkeit v' ist demnach

$$v' = k'_2 n = \frac{k'_2 k'_4 v}{k'_1 c/b + k'_2 + k'_3}.$$

Ist $c = 0$, so muss $v' = v$ sein, so dass

$$k'_4 = \frac{k'_2 + k'_3}{k'_2}$$

ist. Die Geschwindigkeitsgleichnng gestaltet sich nun in der Form

$$v = (k_1 a + k_2 a^2) \frac{ab^2}{ab + c},$$

wobei $a = \frac{k'_2 + k'_3}{k'_1}$ und v' in v umgeschrieben ist.

Die erhaltene Geschwindigkeitsgleichung soll den zeitlichen Reaktionsverlauf der reagierenden Lösung angeben, deren Konzentration an Jod–, Ferri– und Ferrosalz a, b bezw. c ist.

Bisher hat man die Theorie der Ionenreaktion unter der Annahme entwickelt, dass sowohl Cl' als auch J' sich elektrolytisch ganz identisch verhalten. Im wirklichen Falle trifft dies nicht zu. Aber der Natur der Annahme nach soll der genannte Unterschied die oben erörterten theoretischen Folgerungen nicht wesentlich verändern, da es sich hier nicht um Qualität sondern um Quantität handelt. Jedenfalls ist es nicht unmöglich, die Geschwindigkeitsgleichung speziell in Gegenwart überschüssigen Neutralsalzes unter Berücksichtigung des elektrolytisch verschiedenen Verhaltens der betreffenden Ionen abzuleiten[1].

9. MATHEMATISCHE EIGENSCHAFTEN DER GESCHWINDIGKEITSGLEICHUNG UND IHRE EXPERIMENTELLE BESTÄTIGUNG.

Im vorliegenden Abschnitte wollen wir die mathematischen Eigenschaften der theoretischen Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit ausführlich studieren und sehen, wie sie experimentell bestätigt werden können.

In der Gleichung gibt es drei unabhängige Variable a b c und eine abhängige v. Um die Abhängigkeit von v von diesen drei Variabeln näher erkennen zu können, verändern wir eine von ihnen in unabhängiger Weise, während man die anderen als Parameter betrachtet, und studieren die dadurch herbeigeführte Veränderung einer passenden in sich v enthaltenden abhängigen Variabeln.

Um die Reaktionsgeschwindigkeitsveränderung, die durch die Konzentrationsänderung von KJ verursacht wird, anschaulich zu machen, nehmen wir als unabhängige Variable $1/a$ und als abhängige v/a^2, während die Konzentrationen des $FeCl_3$ und $FeCl_2$ b c als Parameter betrachtet werden.

[1] S. Anhang auf S. 274

Die Geschwindigkeitsgleichung geht nach Umformung in folgende über:

$$\frac{v}{a^2} = \frac{k_1 ab^2}{ab+c} \cdot \frac{1}{a} + \frac{k_2 ab^2}{ab+c} .$$

Wie ersichtlich stehen die beiden Variabeln in linearer Beziehung, so dass die Gleichung, wenn in die Koordinationsebene eingetragen, eine gerade Linie darstellen muss. Falls man entweder b oder c verändert, so erhält man eine Schar von geraden Linien, welche sämtlich durch ein und denselben Punkt auf der $1/a$-Achse $(0, -k_2/k_1)$ gehen müssen.

Zur experimentellen Bestätigung eines Falls, wobei Parameter b konstant und c veränderlich ist, wurden zwei Reihen von Versuchen mit und ohne Zusatz von Salzsäure ausgeführt. Die erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 22 angegeben und durch nebenstehende Fig. 7 veranschaulicht.

Tabelle 22.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
a ccm m/10 KJ + b ccm m/10 $FeCl_3$ + c ccm m/10 $FeCl_2$ + d ccm n HCl + 15 ccm 4m NaCl + Stärke + Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

KJ	$FeCl_3$	$FeCl_2$ ($d=3$)							
		$c=0$		$c=0{,}5$		$c=1{,}5$		$c=3{,}5$	
a	b	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$
3,5	6	179	163	164	179	145	202	122	240
3,5	4	—	111	—	120	—	142	—	182
3,5	2	—	55	—	65	—	87	—	128
3,5	1	—	27	—	38	—	58	—	98
2,5	6	188	305	179	321	160	360	130	444
2,0	6	199	452	188	480	166	541	136	664
1,5	6	218	734	205	781	181	886	142	1120

KJ	$FeCl_3$	$FeCl_2$ ($d=0$)							
		$c=0$		$c=0{,}5$		$c=1{,}5$		$c=3{,}5$	
a	b (b')	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$
3,5	6(4,96)	146	138	140	144	119	169	95	213
3,5	2(1,55)	—	43	—	54	—	76	—	117
2,5	6(4,96)	158	250	147	269	128	309	98	400
2,0	6(4,96)	167	369	157	392	134	459	105	587

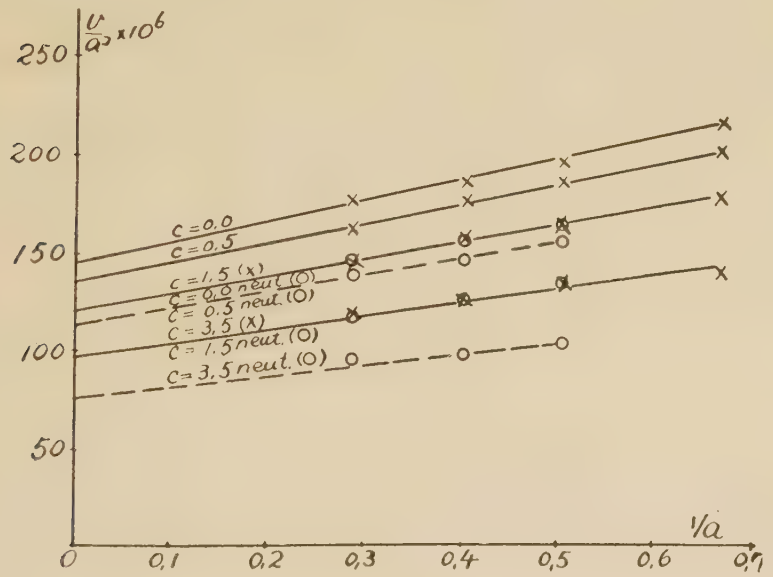

Fig. 7.

Die geraden Linien, welche durch einen bestimmten Punkt auf der $1/a$-Achse (0, −1,28) gehen, verbinden, von dem Säuregehalt der Lösung unabhängig, auf genügende Weise die Versuchspunkte. Über die Bedeutung der zugesetzten Säure wird unten noch die Rede sein.

Falls $c=0$ ist, so gestaltet sich die Gleichung folgendermassen

$$\frac{v}{a^2 b}=k_1\frac{1}{a}+k_2,$$

was darauf hindeutet, dass die gerade Linie von dem Wert von b unabhängig ist. Hierbei muss man v/a^2b statt v/a^2 als abhängige Variable betrachten. Gerade Linien, welche verschiedenen Werten von b ent-

sprechen, fallen hierbei mit ein und derselben Linie zusammen. Dies ist aus Tabelle 23 gleich zu ersehen, da danach für einen Wert von a der Wert von v/a^2b für verschiedene b-Werte fast derselbe ist.

Tabelle 23.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigeit :
a ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+3 ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$\frac{v}{a^2b} \times 10^7$		
	$b=10$	$b=6$	$b=2$
3	304	302	303
2	333	331	334
1	428	427	425

Hier ist die Säurewirkung beachtenswert. Wie Fig. 8, welche die Angaben in Tabelle 18 graphisch wiedergibt, zeigt, gehen die geraden Linien, die den verschiedenen Säurekonzentrationen entsprechen, auch durch ein und denselben Punkt auf der $1/a$-Achse (0, −1,28). Die Säurewirkung erscheint also zwar nur in der Erhöhung der Wirksamkeit des Ferrisalzes zu bestehen, aber mit dem Jodsalz nichts zu tun zu haben. Wirkt die Säure auf Jodsalz auf irgend eine Weise ein, so dürfen die geraden Linien nicht mehr durch den genannten einzigen Punkt gehen, da $-k_2/k_1$ nicht von der Masseinheit von a unabhängig ist : $-k_2/k_1=\left(\frac{1}{a}\right)_{\frac{v}{a^2b}=0}$.

Diese eigentümliche Säurewirkung bleibt auch in Gegenwart von Ferrosalz bestehen, wie wir schon oben gesehen haben.

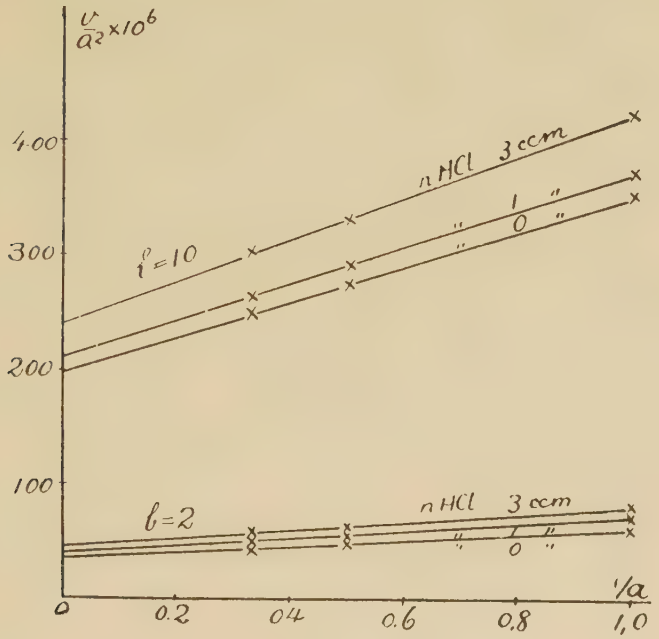

Fig. 8.

Um den Einfluss der Konzentrationsänderung des Ferrisalzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher zu studieren, nehmen wir als unabhängige Variable b und als abhängige b^2/v, während c und a als Parameter betrachtet werden. Durch Umformen der Gleichung erhält man

$$a(k_1 a + k_2 a^2)\frac{b^2}{v} = ab + c.$$

Wenn speziell $c=0$ ist, so ist v dem b proportional, was offenbar die erste Reaktionsordnung des $Fe^{\cdots}$ bedeutet. Da die zwei Variabeln auch hier in linearer Beziehung stehen, so stellt die Gleichung eine gerade Linie dar. Die Neigung θ dieser Linie, welche

$$\theta = \frac{1}{k_1 a + k_2 a^2}$$

ist, hängt von c nicht ab, so dass eine Schar von verschiedenen Werten von c entsprechenden geraden Linien alle zueinander parallel

sein müssen, während ihre Abschnitte auf der b^2/v–Achse dem c proportional sein müssen, da sie durch den Ausdruck

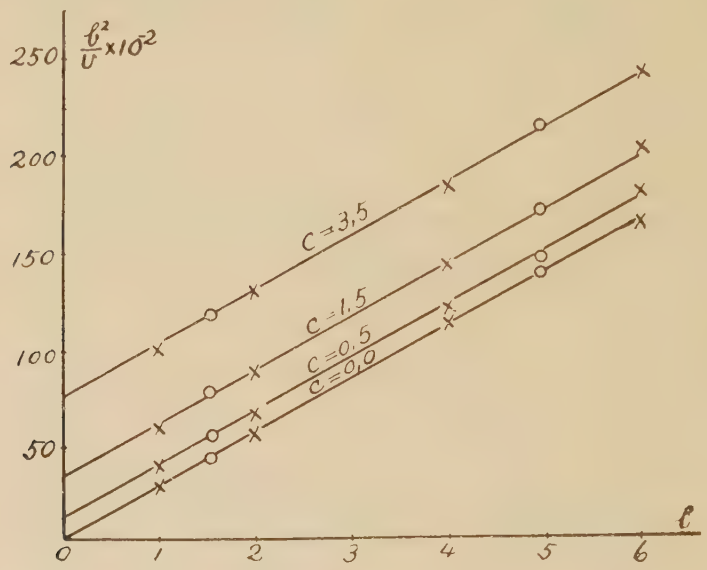

Fig. 9.

$$\frac{c}{a(k_1 a + k_2 a^2)}$$

angegeben werden können.

Nebenstehende Fig. 9, die auf den Angaben in Tabelle 22 fusst, veranschaulicht die überraschende Übereinstimmumg der theoretischen Folgerungen mit den Versuchsergebnissen. Bei diesen Versuchen wurde die Hydrolyse des Ferrisalzes durch Zusatz einer genügenden Menge von Salzsäure vermieden. Falls man dagegen ohne Säurezusatz die Hydrolyse stattfinden lässt, so muss man in die obige Gleichung $(1-h)b$ an stelle von b einsetzen, wobei h als Hydrolysengrad des Ferrisalzes angesehen werden kann, in sofern als man die Reaktionsgeschwindigkeit dem hydrolytisch unangegriffenen Teil des Ferrisalzes als proportional ansieht. Den Wert von $1-h$ kann man danach durch die Formel

$$1-h = \frac{v_o}{v_H}$$

berechnen, wobei v_o die Reaktionsgeschwindigkeit der unangesäuerten

Reaktionslösung und v_{II}. die der von Hydrolyse befreiten sonst gleich zusammengesetzten Reaktionslösung bedeutet. Durch solche Umrechnung von b konnte man die gerade Linie für den unangesäuerten Fall mit der für den hydrolysenfreien Fall zur Deckung bringen. Die umgerechneten Werte von b sind in Tabelle 22 mit b' bezeichnet, und die betreffenden Punkte sind in Fig. 9 mit Kreischen bezeichnet. Falls die Säure auf Jodsalz einwirkt, so müssten die umgerechneten Punkte eine andere gerade Linie mit einer verschiedenen Neigung darstellen.

Verändert man a allein, so erhält man eine Schar von geraden Linien von verschiedener Neigung. Da ihre Abschnitte auf der b–Achse $(-c/a)$ alle gleich und von a unabhängig sind, so müssen diese Linien durch ein und denselben Punkt $(0,-c/a)$ gehen. Ist $c=0$, so fällt der Punkt mit dem Anfangspunkt (0,0) zusammen. Tabelle 24 und Fig. 10 veranschaulichen diese Eigenschaft.

Tabblle 24.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:
a ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+3 ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.
Gesamtvolum = 30 ccm. Temperatur = 18°.

a	$\frac{b^2}{v.} \times 10^{-2}$		
	$b=10$	$b=6$	$b=2$
3,5	—	163	55
3	365	—	73
2	751	—	150
1	2340	—	470

Wir wollen schliesslich die Wirkung von Ferrosalzkonzentrationsänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit betrachten. Hierbei ist c die unabhängige Variable und b^2/v die abhängige.

Da in der Gleichung

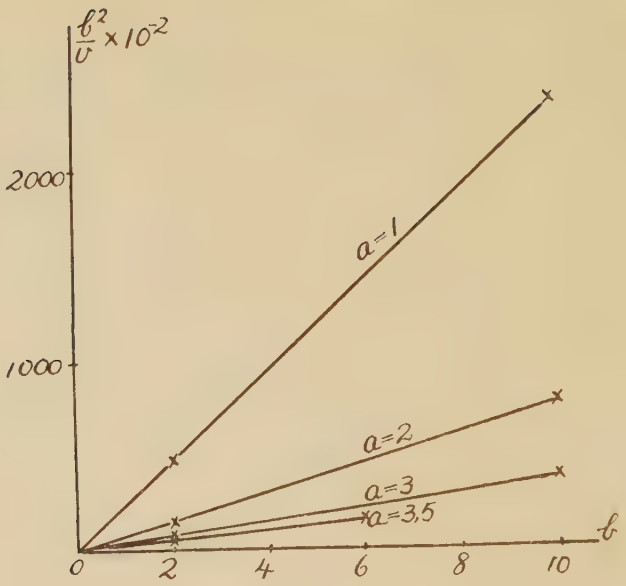

Fig. 10.

$$a(k_1a+k_2a^2)\frac{b^2}{v}=c+ab$$

die zwei Variabeln auch durch lineare Beziehung verbunden sind, so erhält man auch hier eine gerade Linie. Da ihre Neigung, welche

$$\theta=\frac{1}{a(k_1a+k_2a^2)}$$

ist, von b unabhängig ist, so müssen alle Linien, welche den verschiedenen Werten von b entsprechen, zueinander parallel sein, und ihre Abschnitte auf der b^2/v–Achse müssen dem b proportional sein, da sie durch

$$\frac{b}{k_1a+k_2a^2}$$

ausgedrückt werden können. Fig. 11 veranschaulicht die Bestätigung dieser Schlussfolgerungen durch Versuche. Die numerischen Daten sind aus Tabelle 22 entnommen.

Es sei noch betont, dass die Säure auch hier nur auf die Wirksamkeit des Ferrisalzes vermehrend einzuwirken scheint, denn in Fig. 11 sind die ausgezogenen geraden Linien, die bei der vollständigen

Zurückdrängung der Ferrisalzhydrolyse durch überschüssige HCl erhalten wurden, parallel den gestrichenen geraden Linien, die in Abwesenheit der Säure erhalten wurden. Würde die Wirksamkeit des Jodsalzes durch Säure beeinflusst, so müsste eine andere Neigung dadurch herbeigeführt werden. Solche parallele gerade Linien können auch bei anderen Werten von *a* erhalten werden (Fig. 11).

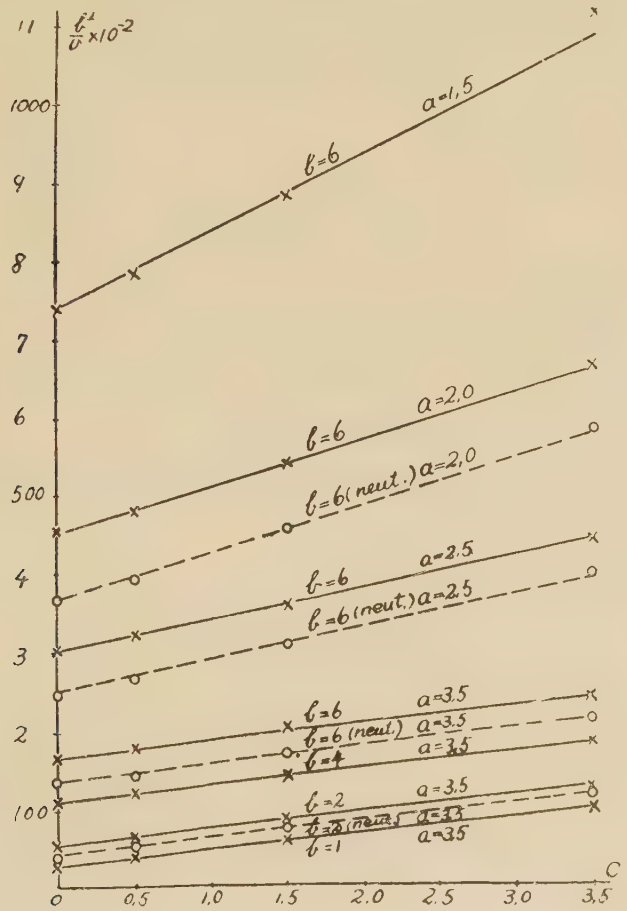

Fig. 11.

Verändert man *a* allein, so erhält man eine Schar von geraden Linien von verschiedener Neigung. Da ihre Abschnitte auf der *c*–Achse (–*ab*) alle gleich und von *a* unabhängig sind, so müssen diese

Linien durch ein und denselben Punkt $(0,-ab)$ gehen. Die oberen vier ausgezogenen Linien in Fig. 11 gehen wirklich durch den einzigen Punkt $(0,-ab=-1{,}23\times 6)$.

Hier will ich weiter die Versuchsergebnisse bei einem anderen Überschuss von NaCl (9,5 statt 15 ccm 4m NaCl) und die bei einer anderen Temperatur (25° statt 18°) angeben. Wie aus den beistehenden Figuren ersichtlich, ist die Übereinstimmung mit der Theorie überraschend gut.

Tabelle 25 und 26.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

a ccm m/10 KJ+b ccm m/10 $FeCl_3$+c ccm m/10 $FeCl_2$+3 ccm n HCl+9,5 ccm 4m NaCl+Stärke+Wasser.

Gesamtvolum=30 ccm. Temperatur=18° für Tabelle 25,=25° für Tebelle 26.

Tabelle 25.

KJ	$FeCl_3$	$FeCl_2$							
		$c=0$		$c=0{,}5$		$c=1{,}5$		$c=3{,}5$	
a	b	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$
3,5	6	188	156	176	166	158	187	122	241
3,5	4	—	104	—	113	—	135	—	185
3,5	2	—	51	—	62	—	81	—	132
3,5	1	—	25	—	36	—	58	—	103
2,5	6	197	—	183	—	162	—	125	—
2,0	6	201	—	190	—	165	—	130	—

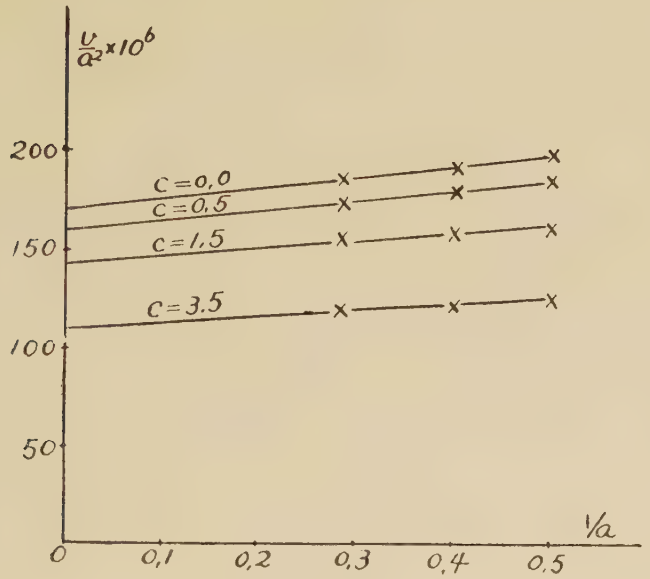
$\frac{v}{a^2} \times 10^6$
200
150
100
50
c = 0,0
c = 0,5
c = 1,5
c = 3,5
1/a
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5

Fig. 12.

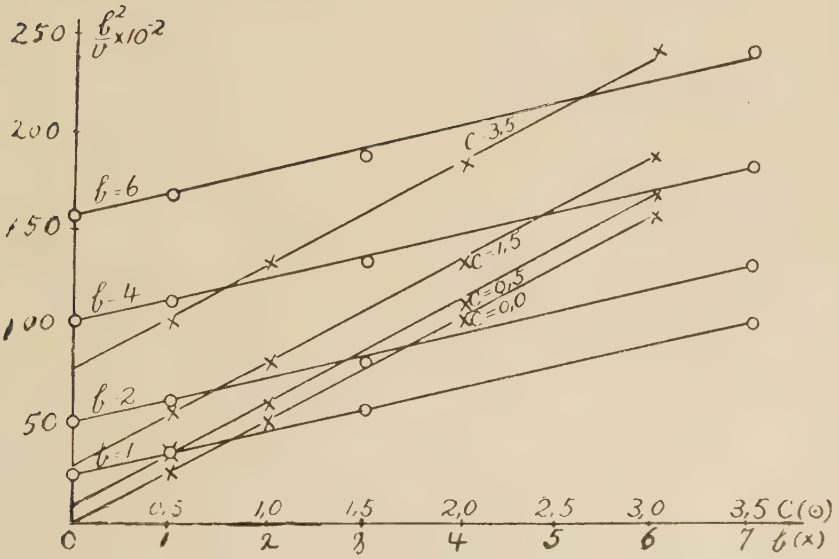
250
200
150
100
50
$\frac{b^2}{v} \times 10^{-2}$
b = 6
b = 4
b = 2
b = 1
c = 3,5
c = 1,5
c = 0,5
c = 0,0
0,5
1,0
1,5
2,0
2,5
3,0
3,5 C(⊙)
0
1
2
3
4
5
6
7 b(×)

Fig. 13.

TABELLE 26.

KJ	$FeCl_3$	$FeCl_2$							
		$c=0$		$c=0{,}5$		$c=1{,}5$		$c=3{,}5$	
a	b	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$	$\frac{v}{a^2}\times 10^6$	$\frac{b^2}{v}\times 10^{-2}$
3,5	6	490	60,1	455	65,0	398	73,9	315	93,0
3,5	4	—	39,7	—	44,4	—	53,9	—	71,9
3,5	2	—	19,7	—	24,4	—	33,6	—	51,2
3,5	1	—	10,1	—	14,8	—	23,3	—	40,9
2,5	6	512	—	470	—	415	—	327	—
2,0	6	524	—	491	—	424	—	336	—

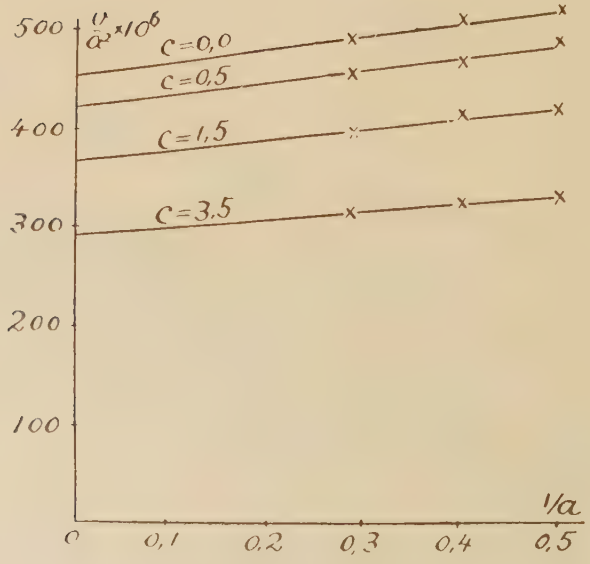

Fig. 14.

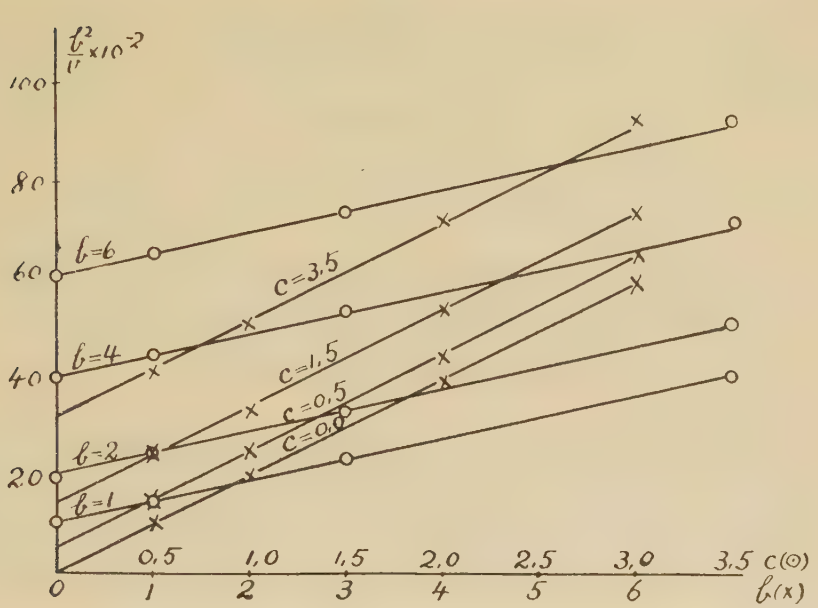

Fig. 15.

10. BERECHNUNG DES NUMERISCHEN WERTS DER KONSTANTEN IN DER GLEICHUNG.

Im vorhergehenden Abschnitte haben wir die Neigung der b^2/v–c–geraden Linie zu

$$\theta = \frac{1}{a(k_1 a + k_2 a^2)} \qquad (1)$$

berechnet. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit v bei Abwesenheit des Ferrosalzes ist

$$v = (k_1 a + k_2 a^2) b. \quad (v = 0.00220 \text{ für } a = 3{,}5 \text{ und } b = 6.) \qquad (2)$$

Aus (1) and (2) erhält man

$$a = \frac{b}{2\theta}.$$

Der mit Hilfe dieser Gleichung berechnete Mittelwert von a ist 1,23.

Den Wert von k_2/k_1 kann man graphisch als den Schnittpunkt der v/a^2–$1/a$–geraden Linien mit der $1/a$–Achse erhalten. Er ist nämlich

$$k_2/k_1 = 1{,}28. \qquad (3)$$

Aus (2) und (3) kann man nun den Wert von k_1 und k_2 berechnen, nämlich :

$$k_1 = 0{,}0000191$$
$$k_2 = 0{,}0000239.$$

11. WEITERE BESTÄTIGUNG DER THEORETISCHEN GESCHWINDIGKEITSGLEICHUNG UND EINIGE ANWENDUNGEN DERSELBEN.

Wie bisher gezeigt wurde, ist die Geschwindigkeitsgleichung von verschiedenen Seiten aus auf ihre Richtigkeit geprüft. Da wir nun den numerischen Wert der darin vorkommenden Konstanten erhalten haben, wollen wir weiter ihre Richtigkeit von ganz anderen Seiten aus bestätigen.

Wenn man eine genügend konzentrierte Thiosulfatlösung (0,9137 n) zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit benutzt, so kann man, ohne das Volum der Reaktionsflüssigkeit merklich zu verändern, den Reaktionsverlauf fortdauernd für längere Zeit messend verfolgen. Die Thiosulfatlösung muss von der Präzisionsbürette derart abgelassen werden, dass die Reaktionsflüssigkeit stets von der Blaufarbe der Jodstärke gerade befreit sein kann ; von Zeit zu Zeit liest man die abgelassene Menge der Thiosulfatlösung an der Bürette und die dabei verflossene Zeit an der Sekundenuhr ab.

In die Geschwindigkeitsgleichung muss man hierbei x statt c, $b-x$ statt b und $\frac{dx}{dt}$ statt v einsetzen ; b bezeichnet die Anfangskonzentration des $FeCl_3$, welches durch Säurezusatz von der Hydrolyse vollständig befreit ist ; die Jodidmenge a bleibt durch den ganzen Versuch unverändert. Die Gleichung wird also

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 a + k_2 a^2)\frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+x},$$

aus welcher man durch Integration

$$K=\frac{1}{t}\left\{(a-1)\,ln\,\frac{b}{b-x}+\frac{x}{b-x}\right\}$$

erhält, wobei $K=a(k_1a+k_2a^2)$

ist.

Es wurde die Messung bei 18° an folgenden drei Lösungen ausgeführt:

	a	b	n HCl	4m NaCl	Stärke	Wasser (in ccm)	
1)	4	6	3	15	1	1	(Tabelle 27)
2)	4	4	3	15	1	3	(Tabelle 28)
3)	3	6	3	15	1	2	(Tabelle 29)

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 27, 28 und 29 angegeben; in der Spalt K stehen die mit obiger Gleichung berechneten Werte von K, ausgenommen die oberste mit Klammer umgeschlossene Zahl, welche mit der Gleichung

$$K=a(k_1a+k_2a^2)$$

aus den bekannten Konstantenwerten berechnet wurde.

Tabelle 27.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$K\times10^6$
0	0,000	(576)
79	0,138	486
137	0,384	607
224	0,567	568
287	0,730	583
375	0,913	581
475	1,10	572
562	1,28	580
658	1,46	588
774	1,64	580
899	1,83	582
1033	2,01	581
1183	2,19	571
1349	2,37	570
1529	2,56	570

Tabelle 28.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	(576)
101	0,183	579
219	0,366	561
344	0,548	560
472	0,730	570
622	0,913	572
799	1,11	577
999	1,29	568
1196	1,46	572
1438	1,64	572

Tabelle 29.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	(340)
116	0,183	330
242	0,366	329
379	0,567	335
502	0,730	333
648	0,913	336
816	1,10	334
984	1,29	335
1164	1,46	333
1370	1,64	329
1590	1 83	329

Wie ersichtlich, stimmen die K-Werte unter sich und mit der Theorie gut überein.

Dass K theoretisch zwar nur von a aber nicht von b abhängt, ist auch durch Versuche bestätigt.

Wenn die zuzusetzende Thiosulfatlösung verdünnt ist, so kommt die Volumveränderung der Reaktionsflüssigkeit in Betracht. Wenn das Volum sich von V zu V' verändert, so wird die Geschwindigkeit (die in V in Zeiteinheit umgesetzte Menge eines reagierenden Stoffs in 0,1 Millimolen) dementsprechend von v in

$$v'=\left\{k_1\left(a\frac{V}{V'}\right)+k_2\left(a\frac{V}{V'}\right)^2\right\}\frac{a\left(b\frac{V}{V'}\right)^2}{a\left(b\frac{V}{V'}\right)+\left(c\frac{V}{V'}\right)}$$

übergehen. Da aber die Messung an der Lösung von Volum V' ausgeführt wird, so erhält man für den Reaktionsverlauf folgende analytische Gleichung:

$$\frac{dx}{dt}=v'\frac{V'}{V}=\frac{V}{V'}\left(k_1a+k_2a^2\frac{V}{V'}\right)\frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+x}.$$

Benutzt man $\frac{F}{10}$ n Thiosulfatlösung, so ist

$$V'=V+\frac{x}{F}.$$

Durch Einsetzung und Integration erhält man

$$A=\frac{1}{t}\left\{X\ln\frac{B+x}{B}-Y\ln\frac{b-x}{b}+\frac{Z}{b-x}-\frac{Z}{b}-x\right\},$$

wobei A, B, X, Y und Z alle Konstanten sind.

Beim Versuche wurde die Thiosulfatlösung, welche 0,01325 n war, aus einer gewöhnlichen Bürette abgelassen, welche eine lange in die Reaktionsflüssigkeit eingetauchte Abflussspitze besass. Die angewandte Reaktionsflüssigkeit hat folgende Zusammensetzung:
4 ccm m/10 KJ+6 ccm m/10 $FeCl_3$+3 ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl

+Stärke+Wasser. Gesamtvolum=30 ccm (anfänglich). Versuchstemperatur=18°.

Die numerischen Werte der Konstanten in der letzten Gleichung wurden aus den Grössen $V=30$; $F=0{,}1325$; $a=4$; $b=6$; $k_1=0{,}0000191$; $k_2=0{,}0000239$; $\alpha=1{,}23$ berechnet, sie sind wie folgt:
$A=0{,}00164$; $B=24{,}4$; $X=25{,}0$; $Y=-11{,}6$; $Z=89{,}5$.

Die Versuchsergebnisse mit den berechneten A–Werten sind in folgender Tabelle 30 angegeben. Die Übereinstimmung ist vollkommen.

Tabelle 30.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$A\times10^5$
0	0,000	(164)
50	0,133	163
103	0.265	180
166	0,398	169
231	0,530	167
304	0,662	165
388	0,795	170
480	0,927	166
582	1,06	164
692	1,19	164
817	1,33	165
955	1,46	164
1106	1,59	165
1277	1,72	163
1466	1,86	163
1676	1,99	163

Wenn die Reaktionsflüssigkeit von Anfang an eine Menge c von Ferrosalz enthält, so wird die Geschwindigkeitsgleichung folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{dx}{dt}=(k_1a+k_2a^2)\frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+c+x}.$$

Setzt man b gleich 6, und wird die Reaktion verfolgt, bis die Hälfte des anfänglichen Ferrisalzes reduziert ist, so ist die Veränderung des Nenners gleich $66{,}9/(c+7{,}38)$ Proz. Sie wird also kleiner als 1

Proz., wenn c etwa 70 ist; der Nenner kann also innerhalb dieser Abweichung als konstant angesehen werden. Falls man deshalb von Anfang an eine genügend grosse Menge von Ferrosalz zur Reaktionsflüssigkeit zusetzt, so kann die Reaktionsordnung des $Fe^{\cdots}$ bis auf zwei gesteigert werden. Die Geschwindigkeitsgleichung wird hierbei

$$\frac{dx}{dt} = K(b-x)^2,$$

oder, wenn integriert

$$K = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{b}\right).$$

Um dies zu bestätigen, wurde folgender Versuch bei 18° unternommen. Die Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit ist 6 ccm 0,4n KJ + 6 ccm m/10 $FeCl_3$ + 14 ccm n/2 $FeSO_4$ + 3 ccm n HCl + Stärke + Wasser. Gesamtvolum = 30 ccm; also $a = 24$; $b = 6$; $c = 70$.
Ein Überschuss von NaCl wurde nicht gebraucht, da die hinreichende Menge von Sulfation schon enthalten ist[1]. Die Versuchsergebnisse mit den berechneten K-Werten sind in Tabelle 31 angegeben, aus welcher eine vollständige Bestätigung der Theorie gleich zu ersehen ist.

Tabelle 31.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$K \times 10^6$
0	0,000	—
146	0,091	158
480	0,274	160
841	0,457	161
1233	0,640	162
1676	0,822	158
2144	1,00	156
2618	1,19	158
3154	1,37	156
4027	1,64	158
5376	2,01	157
8790	2,74	160

[1] Vgl. Anhang, S. 279.

Bisher haben wir uns mit der experimentellen Bestätigung der theoretischen Geschwindigkeitsgleichung beschäftigt, und da sie nunmehr durchaus bestätigt erscheint, wollen wir ihre Anwendungen aufweisen.

Es wurde schon zu Anfang über die Versuchsmethode bemerkt, dass bei der Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit die zuzusetzende Thiosulfatmenge der Ferrisalzmenge proportional sein muss. Um die vergleichbaren Resultate zu bekommen, ist dies notwendig, wie unten mit Hilfe der Geschwindigkeitsgleichung bewiesen wird.

Wird die Gleichung

$$\frac{dx}{dt}=(k_1a+k_2a^2)\frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+x}$$

unter der Bedingung konstanten Volums integriert, so liefert sie

$$t=\frac{1}{K}\left\{(a-1)ln\frac{b}{b-x}+\frac{x}{b-x}\right\},$$

wobei $$K=(k_1a+k_2a^2)a,$$

und x der in der kurzen Zeit t gebildeten Menge des Ferrosalzes, also der zugesetzten Thiosulfatmenge gleich ist. Ist diese Thiosulfatmenge der Ferrisalzmenge proportional, d. h.

$$x=kb,$$

so geht die Gleichung in folgende über:

$$t=\frac{1}{K}\left\{(a-1)ln\frac{1}{1-k}+\frac{k}{1-k}\right\}.$$

Die sogenannte Anfangsgeschwindigkeit v ist

$$v=\frac{x}{t}=\frac{kb}{t},$$

während die wahre

$$v_w=\frac{Kb}{a}$$

ist. Also hat man

$$\frac{v}{v_w}=\frac{ka}{(a-1)ln\frac{1}{1-k}+\frac{k}{1-k}}$$

Falls k stets konstant bleibt, d. h. falls man stets diejenige Menge Thio-

sulfat benutzt, welche einem bestimmten Bruchteil des zugesetzten Ferrisalzes äquivalent ist (etwa 1 Proz.), so muss die proz. Abweichung der beobachteten Anfangsgeschwindigkeit von der wahren auch stets dieselbe bleiben ; sie hängt nicht von der Jodidmenge ab. Durch diese Vorsichtsmassregeln kann man also auch bei sehr verschieden zusammengesetzten Reaktionsflüssigkeiten vergleichbare Versuchsergebnisse erhalten.

Es sei hier die proz. Abweichung berechnet. Da k gegen 1 sehr klein ist, so geht die obige Gleichung in folgende über :

$$\frac{v}{v_w} \doteqdot 1-k.$$

Ist die zugesetzte Thiosulfatmenge einem Hundertstel des Ferrisalzes äquivalent, so ist $k=0{,}01$ und

$$\frac{v}{v_w}=0{,}99.$$

Die Abweichung ist also 1 Proz.

Da solch eine kleine Abweichung auch aus anderen Quellen entstehen kann, so scheint es unnötig, die oben berechneten numerischen Werte der in der Geschwindigkeitsgleichung vorkommenden Konstanten zu korrigieren.

Eine andere wichtige Anwendung der Geschwindigkeitsgleichung befindet sich in folgendem Abschnitt.

12. ÜBER DIE WIRKUNG VON TRIJODID AUF FERRISALZ.

Da in allen vorhergehenden Versuchen das abgeschiedene Jod sogleich mit Thiosulfat reduziert wurde, so konnte es in kinetischer Hinsicht keine Rolle spielen. Es scheint aber interessant, die Wirkung zwischen $Fe^{\cdots}$ und J'_3 zu untersuchen.

Versuchsmethode : Eine gewisse Menge von Ferrisalzlösung wird in einem 100 ccm Becherglas im Thermostaten mit einem kleinen Rührer umgerührt. Dann setzt man zu dieser Lösung eine gewisse Menge von J–KJ–Lösung hinzu, welche vorher ebenfalls im Thermostaten vorgewärmt war. Nach gewisser Zeit (a Sekunden) von diesem Zusammengiessen an fügt man eine gewisse Menge von Thiosulfat– Stärkelösung hinzu ; die Lösung wird dadurch farblos, aber nach Verlauf einiger Zeit (b Sekunden) wird Blaufarbe der Jodstärke auftreten.

Da die Versuchsdauer a sehr klein ist, so kann die Zusammensetzung, also auch die Reaktionsgeschwindigkeit v der Lösung, als unverändert angesehen werden. Die während a Sekunden freigemachte Menge des Jodes ist daher av. Ist die zugesetzte Thiosulfatmenge um m grösser als es dem anfänglich zugesetzten freien Jod entspricht, so enthält die Lösung noch $m-av$ von unverändertem Thiosulfat. Ist v' die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Zusatz von Thiosulfat, so sind $(m-av)/v'$ Sekunden nötig, bis die Blaufarbe auftreten kann. Also erhält man

$$b=(m-av)/v',$$

welches

$$B=m/v'$$

ergibt, wobei B denjenigen speziellen Wert von b bezeichnet, welchen man beim gleichzeitigen Hinzufügen von J-KJ- und Thiosulfat-Stärkelösung, d. h. bei $a=0$ erhalten soll. Aus diesen beiden Gleichungen erhält man die Formel

$$v=\frac{m(B-b)}{aB},$$

welche gestattet, die gesuchte Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $Fe^{\cdots}$ und $J' \dashv J'_3$ aus den leicht zugänglichen Versuchsdaten zu berechnen.

Die Messung von a und b ist von einem ziemlich grossen Versuchsfehler begleitet. Jeder von den in Tabelle 32 angegebenen Werten von v ist das Mittel aus vielen Messungsdaten.

Tabelle 32.

Die Reaktionsflüssigkeit (Gesamtvolum = 30 ccm) enthält: KJ: 0,5; $FeCl_3$: 0,5; J_2: b/10 Millimole. Temperatur=18°

Jotales J′ a	J'_3 b	Freies J′ $a-b$	Thiosulfat m	v	v'
5	1,18	3,82	0,155	0,0119	0,0111
5	1,18	3,82	0,184	0,0121	
5	1,00	4,00	0,155	0,0130	0,0120
5	1,00	4,00	0,184	0,0132	
5	0,66	4,34	0,155	0,0152	0,0138
5	0,66	4,34	0,184	0,0148	
5	0,00	5,00	—	—	0,0185

Es wird hier angenommen, dass das zugesetzte freie Jod vollkommen als Trijodid vorhanden ist, also ist die Menge des frei bleibenden Jodids ist $a-b$. In dem letzten Spalt der Tabelle befindet sich die gemessene Anfangsgeschwindigkeit v' der Reaktion zwischen derselben Menge von Ferrisalz (0,5 Millimole) und der entsprechenden Menge des freien Jodids $(a-b)$ allein.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, sind alle Geschwindigkeiten v des 5. Spalts deutlich kleiner als die letzte des 6. Spalts ($v'=0{,}0185$). Der Übergang von J' in J'_3 muss also eine entsprechende Verminderung der Reaktionsgechwindigkeit herbeiführen. Um die denkbare Frage zu entscheiden, ob das durch Umsetzung entstandene Ferrosalz mit dem vorhandenen Trijodid irgend eine nennenswerte Verzögerung auf die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ausüben würde, wurde die Anfangsgeschwindigkeit an einer der vorigen Reaktionsflüssigkeit gemessen, welche von Anfang an noch diejenige Menge des Ferrosalzes enthält, welche am Schluss der Messung entstanden sein muss. Die so erhaltene Geschwindigkeit wurde aber mit der bei keinem Ferrosalzzusatz erhaltenen fast identisch gefunden. Die kleinere Geschwindigkeit der Trijodid enthaltenden Lösung muss also auf der Tatsache beruhen, dass das Trijodid auf das Ferrisalz schwächer als das Jodid einwirkt. Seine Wirkung muss aber wenn auch klein doch endlich sein, da alle Geschwindigkeiten des 5. Spalts grösser als die entsprechenden des 6. Spalts sind.

Um die Wirkung von Trijodid auf Ferrisalz quantitativ näher kennen zu lernen, benutzte ich die theoretische Geschwindigkeitsgleichung. Zwei Annahmen sind hierbei notwendig, nämlich erstens, dass die Reaktion zwischen Trijodid und Ferrosalz keine nennenswerte Geschwindigkeit hat, zweitens, dass das Trijodid nach demselben Gesetz wie das Jodid auf Ferrisalz einwirkt.

Nimmt man an, dass das Trijodid n-fach so wirksam wie das Jodid ist, so gestaltet sich die Geschwindigkeitsgleichung in folgender Form:

$$\frac{dx}{dt}=\left\{k_1\left(a-x-\frac{x}{2}+\frac{nx}{2}\right)+k_2\left(a-x-\frac{x}{2}+\frac{nx}{2}\right)^2\right\}\frac{a(b-x)^2}{a(b-x)+x}.$$

Was die Jodidkonzentration betrifft, so ist x die Verminderung durch Umsetzung, $x/2$ die durch Trijodidbildung und $nx/2$ entspricht der

Wirksamkeit des Trijodids von der Konzentration $x/2$.

Die Gleichung geht durch Integration in folgende über:

$$A=\frac{1}{t}\left(X\ln\frac{B}{B-x}+Y\ln\frac{D}{D-x}+Z\ln\frac{b}{b-x}+\frac{W}{b-x}-\frac{W}{b}\right),$$

wobei A, B, D, X, Y, Z und W alle Konstanten sind.

Die Reaktionsflüssigkeit hat die Zusammensetzung:
4 ccm m/10 KJ+6 ccm m/10 $FeCl_3$+3 ccm n HCl+15 ccm 4m NaCl +2 ccm H_2O, also $a=4$; $b=6$.

Nimmt man an, dass das Trijodid gegen Ferrisalz wirkungslos also $n=0$ und dann seine Wirkung 1/10-fach so gross wie das Jodid sei, so erhält man:
für den Fall $n=0$: $A=0{,}000305$; $B=3{,}19$; $D=8/3$; $X=-7{,}03$; $Y=5{,}09$; $Z=1{,}93$; $W=2{,}79$; für den Fall $n=1/10$: $A'=0{,}000275$; $B=3{,}30$; $D=2{,}76$; $X=-7{,}25$; $Y=5{,}17$; $Z=2{,}08$; $W=2{,}93$.

Versuchsmethode: Von Zeit zu Zeit wurden 15 ccm der Lösung herauspipettiert und in 100 ccm eiskaltes Wasser hineingegossen und mit 0,01 n Thiosulfat rasch titriert.

Versuchsergebnisse sind in Tabelle 33 angegeben. Die A-Werte für $n=0$ nehmen deutlich zu, was darauf hindeutet, dass das Trijodid wirksamer als angenommen ist. Dagegen stimmen die A'-Werte für $n=1/10$ unter sich sehr gut überein. Man kann also als erstere Annäherung sagen, dass die Wirksamkeit des Trijodids ungefähr ein Zehntel der des Jodids ist.

Tabelle 33.

t in Sekunden	x in 0.1 Millimolen	$A\times10^6$	$A'\times10^6$
0	0,000	(305)	(275)
181	0,424	312	300
286	0,602	307	297
401	0,768	309	290
560	0,952	320	293
781	1,16	328	295
1062	1,35	328	297
1419	1,53	333	296
1714	1,64	336	297
1900	1.71	343	300

Zusammenfassung.

Es wurde eine Präzisionsbürette ersonnen, welche gestattet, eine Reagensflüssigkeit mit beliebiger Geschwindigkeit abfliessen zu lassen, und die abgelassene Menge bis zu 0,002–3 ccm genau zu messen.

Die reagierende Lösung ist, wenn freies Jod ständig durch Thiosulfat in Jodid umgewandelt wird, gegen Licht unempfindlich, und die Reaktionsgeschwindigkeit wird weder von der als Indikator zugesetzten Stärke noch von dem während der Messung entstandenen Tetrathionat merklich beeinflusst, Jodstärke hat aber eine beschleunigende Wirkung.

Aber das Ferrosalz übt darauf eine beträchtliche verzögernde Wirkung aus.

Aus zahlreichen Versuchen wurde gefolgert, dass diese Wirkung fast ausschliesslich von dem $Fe^{\cdot\cdot}$ herkommt, und dass die Wirkung nur während des Umsetzungsvorgangs von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und J' ausgeübt wird.

Die Reaktionsordnung des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ in Gegenwart von überschüssigem NaCl hängt von dem Säuregehalt stark ab, und zwar ist sie bei genügendem Säuregehalt genau eins und steigt mit abnehmendem Säuregehalt fast bis zu zwei auf.

Dass die Wirkung der Säure nur in der Zurückdrängung der Hydrolyse des Ferrisalzes besteht, wurde von verschiedenen Seiten bestätigt.

Die Reaktionsordnung des J' liegt zwischen eins bis zwei und kann unter Umständen die höhere Grenze überschreiten.

Es wurde angenommen, dass das Wesen der vorliegenden Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und J' nur in der Zersetzung derjenigen Ionengruppen besteht, welche aus dem $FeCl_3$-Molekül und seinen intermediären Dissoziationsprodukten durch Ersetzung von einem bis drei Cl-Atomen durch J-Atome entstehen sollen.

Dass solche Ionengruppen wirklich vorhanden sind, wurde experimentell nachgewiesen.

Unter der Annahme, dass sowohl Cl' als auch J' elektrolytisch

ein identisches Verhalten haben, wurden die Konzentrationen dieser Ionengruppen nach Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnet. Die daraus sich ergebende Geschwindigkeitsgleichung kann auch unter speziellen Versuchsbedingungen (im Überschuss von NaCl) ohne solche Annahme einfach berechnet werden.

Es wurde mathematisch bewiesen, dass die Ionenreaktion sich in Gegenwart vom überschüssigen Neutralsalz äusserst einfach gestaltet.

Durch Einführung einiger Annahmen über die Ferroionwirkung wurde eine Geschwindigkeitsgleichung formuliert, welche die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen wechselnden Mengen von Ferri–, Ferro– und Jodsalz wiedergeben soll.

Die zur experimentellen Prüfung geeigneten mathematischen Eigenschaften dieser Geschwindigkeitsgleichung wurden untersucht und mit zahlreichen Versuchsergebnissen auf ihre Richtigkeit vollständig geprüft.

Es wurde auch aufgewiesen, dass die Gleichung den zeitlichen Verlauf von unter verschiedenen Versuchsbedingungen sich vollziehenden Reaktionen vollständig wiedergeben kann.

Schliesslich wurde die Reaktion des Trijodids mit Ferrisalz untersucht und in erster Annäherung gefunden, dass die Wirksamkeit des Trijodids ungefähr ein Zehntel der des Jodids ist.

Es ist eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. M. Chikashige für seine ständige Unterstützung, und auch Herrn Prof. Dr. M. Sono für seine wertvollen Ratschläge und seine freundliche Durchsicht des mathematischen Teils an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Es sei hier bemerkt, dass mir zur Ausführung dieser Arbeit die Benutzung des Regierungszuschusses zur Beförderung der Naturwissenschaft gestattet wurde.

ANHANG.

Ee wurde S. 249 bemerkt, dass die tatsächliche elektrolytische Verschiedenheit des Cl' und J' keine gründliche Veränderung der theoretischen Folgerungen verlangen würde, welche unter der Annahme der

vollständigen Gleichheit der Eigenschaft erhalten wurden. Ich beabsichtige hier, die Geschwindigkeitsgleichung in grossem Überschuss von NaCl unter Berücksichtigung des elektrolytisch verschiedenen Verhaltens der beiden Ionen abzuleiten.

In einer Lösung von NaCl stellt sich das Gleichgewicht ein:

$$Na^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons NaCl.$$

Setzt man zu dieser Lösung eine Menge von NaJ zu, so wird das Gleichgewicht verschoben. In diesem Falle kann man ohne Schwierigkeit beweisen, dass die Konzentration des freien J′ der gesamten Jodidmenge proportional und gegen die Konzentration des freien Cl′ vernachlässigbar ist, vorausgesetzt dass Chlorid gegenüber Jodid in grossem Überschuss vorhanden ist.

Setzt man noch zur gemischten Lösung eine kleine Menge von $FeCl_3$ zu, so stellen sich folgende Gleichgewichte ein:

$$1.\begin{cases} Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeCl^{\cdot\cdot}, & B_{11} \quad D_{11} \\ Fe^{\cdot\cdot\cdot} + J' \rightleftharpoons FeJ^{\cdot\cdot}, & B_{12} \quad D_{12} \end{cases}$$

$$2.\begin{cases} FeCl^{\cdot\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeCl_2^{\cdot}, & B_{21} \quad D_{21} \\ FeCl^{\cdot\cdot} + J' \rightleftharpoons FeClJ^{\cdot}, & B_{22} \quad D_{22} \end{cases}$$

$$3.\begin{cases} FeJ^{\cdot\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeJCl^{\cdot}, & B_{31} \quad D_{31} \\ FeJ^{\cdot\cdot} + J' \rightleftharpoons FeJ_2^{\cdot}, & B_{32} \quad D_{32} \end{cases}$$

$$4.\begin{cases} FeCl_2^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeCl_3, & B_{41} \quad D_{41} \\ FeCl_2^{\cdot} + J' \rightleftharpoons FeCl_2J, & B_{42} \quad D_{42} \end{cases}$$

$$5.\begin{cases} FeClJ^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeClJCl, & B_{51} \quad D_{51} \\ FeClJ^{\cdot} + J' \rightleftharpoons FeClJ_2, & B_{52} \quad D_{52} \end{cases}$$

$$6.\begin{cases} FeJCl^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeJCl_2, & B_{61} \quad D_{61} \\ FeJCl^{\cdot} + J' \rightleftharpoons FeJClJ, & B_{62} \quad D_{62} \end{cases}$$

$$7.\begin{cases} FeJ_2^{\cdot} + Cl' \rightleftharpoons FeJ_2Cl, & B_{71} \quad D_{71} \\ FeJ_2^{\cdot} + J' \rightleftharpoons FeJ_3. & B_{72} \quad D_{72} \end{cases}$$

Hier sind $FeClJ^{\cdot}$ und $FeCl^{\cdot}$; $FeJCl_2$, FeJClJCl und $FeCl_2J$; $FeClJ_2$, FeJClJ und FeJ_2Cl unter sich als verschieden behandelt. Dies hat aber Bedeutung nur, sofern als es sich um die Entstehungsweise handelt. Nachdem sie einmal entstanden sind, so gibt es unter ihnen keinen Unterschied.

Die Gleichungen 6 können sonach fortgelassen werden.

Die Dissoziation erster Stufe einer Ionengruppe von allgemeinem Typus $FeX_1X_2X_3$ kann in dreierlei Arten erfolgen, da sie je eins ihrer drei Anionen absenden kann. Ihre Dissoziationsgeschwindigkeit kann man also durch

$$(D_1+D_2+D_3)[FeX_1X_2X_3]$$

angeben, wobei D_1 usw. die Geschwindigkeitskonstanten von drei Dissoziationsarten und $[FeX_1X_2X_3]$ die Konzentration der betreffenden Ionengruppe bezeichnet. Andererseits gibt es drei unmittelbare Bildungsweisen von $FeX_1X_2X_3$: $FeX_2X_3+X_1$, $FeX_3X_1+X_2$ und $FeX_1X_2+X_3$, also ist die Bildungsgeschwindigkeit von $FeX_1X_2X_3$

$$B_1[FeX_2X_3]\,[X_1]+B_2[FeX_3X_1]\,[X_2]+B_3[FeX_1X_2]\,[X_3],$$

wobei B_1 usw. die Geschwindigkeitskonstanten bezeichnen. Man erhält deshalb als die Gleichgewichtskonzentration von $FeX_1X_2X_3$

$$[FeX_1X_2X_3]=\frac{1}{D_1+D_2+D_3}(B_1[FeX_2X_3][X_1]+B_2[FeX_3X_1][X_2]$$
$$+B_3[FeX_1X_2][X_3]).$$

Oben sind die Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeitskonstanten neben den entsprechenden Reaktionsgleichungen gegeben. Mit Hilfe des eben Gesagten erhält man die Gleichgewichtskonzentrationen aller Ionengruppen :

$$[FeCl^{\cdot\cdot}]=\frac{B_{11}}{D_{11}}[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][Cl']=K_{11}am,$$

$$[FeJ^{\cdot\cdot}]=\frac{B_{12}}{D_{12}}[Fe^{\cdot\cdot\cdot}][J']=K_{12}an,$$

$$[FeCl^{\cdot}_2]=\frac{B_{21}}{2D_{21}}[FeCl^{\cdot\cdot}][Cl']=K_{21}K_{11}am^2,$$

$$[FeClJ^{\cdot}]=\frac{B_{22}}{D_{22}+D_{31}}[FeCl^{\cdot\cdot}][J']+\frac{B_{31}}{D_{22}+D_{31}}[FeJ^{\cdot\cdot}][Cl']=[K_{22}K_{11}$$
$$+K_{31}K_{12}]amn,$$

$$[FeJ^{\cdot}_2]=\frac{B_{32}}{2D_{32}}[FeJ^{\cdot\cdot}][J']=K_{32}K_{12}an^2,$$

$$[FeCl_3]=\frac{B_{41}}{3D_{41}}[FeCl^{\cdot}_2][Cl']=K_{41}K_{21}K_{11}am^3,$$

$$[FeCl_2J]=\frac{B_{42}}{D_{42}+2D_{51}}[FeCl^{\cdot}_2][J']+\frac{B_{51}}{D_{42}+2D_{51}}[FeClJ^{\cdot}][Cl']$$
$$=[K_{42}K_{21}K_{11}+K_{51}K_{22}K_{11}+K_{51}K_{31}K_{12}]am^2n,$$
$$[FeClJ_2]=\frac{B_{52}}{2D_{52}+D_{71}}[FeClJ^{\cdot}][J']+\frac{B_{71}}{2D_{52}+D_{71}}[FeJ^{\cdot}_2][Cl']$$
$$-[K_{52}K_{22}K_{11}+K_{52}K_{21}K_{12}+K_{71}K_{32}K_{12}]amn^2,$$
$$[FeJ_3]=\frac{B_{72}}{3D_{72}}[FeJ^{\cdot}_2][J']=K_{72}K_{32}K_{12}am^3,$$

wobei $a=[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]$, $m=[Cl']$, $n=[J']$ und $K_{11}=\frac{B_{11}}{D_{11}}$ usw.

Beiläufig sei hier betont; ersetzt man J′ durch eine äquivalente Menge von Cl′, so wird

$$B_{11}=B_{12},\ D_{11}=D_{12},\ B_{21}=B_{22}=B_{31}=B_{32},\ D_{21}=D_{22}=D_{31}=D_{32}$$
$$B_{41}=B_{42}=B_{51}=B_{52}=B_{71}=B_{72},\ D_{41}=D_{42}=D_{51}=D_{52}=D_{71}=D_{72},$$

und man erhält folglich

$[FeCl^{\cdot\cdot}]=K_{11}(m+n)a$, $[FeCl^{\cdot}_2]=K_{11}K_{21}(m+n)^2a$ und $[FeCl_3]=K_{11}K_{21}K_{41}(m+n)^3a$; ganz dieselben Ergebnisse können natürlich unmittelbar einfacher berechnet werden.

Es ist klar, dass die vor dem Zusatz von $FeCl_3$ beherrschte Konzentration des freien Cl′ nach dem Zusatz noch unverändert bleiben muss, da das Chlorsalz im Überschuss vorhanden ist. Also kann man in den obigen Ausdrücken der Konzentration m als konstant ansehen. Es kann aber noch bewiesen werden, dass auch n von dem Zusatz des Ferrisalzes unabhängig sein kann.

Da NaCl stark dissoziieren kann, so muss die freie Cl′–Menge auch im Überschuss vorhanden sein. Also kann die mit $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ gebundene Cl′–Menge gegen die freie vernachlässigt werden, d. h.

$$\frac{[FeCl^{\cdot\cdot}]}{m},\ \frac{2[FeCl^{\cdot}_2]}{m}\ \text{und}\ \frac{3[FeCl_3]}{m}$$

müssn verschwindend klein sein. Betrachten wir nun die Grössenordnung von $\frac{[FeJ^{\cdot\cdot}]}{n}$. Falls man K_{12} mit K_{11} in gleicher Grössenordnung zu stehen annimmt, so kann man $\frac{[FeJ^{\cdot\cdot}]}{n}$ auch als eben so verschwindend klein wie $\frac{[FeCl^{\cdot\cdot}]}{m}$ ansehen. Da aber das elektrolytische Verhalten des Cl′ von dem des J′ nicht weit entfernt ist, so darf man

diese Annahme als richtig betrachten und ferner annehmen, dass K_{21}, K_{22}, K_{31} unter sich und K_{41}, K_{42}, K_{51} unter sich nicht sehr verschieden seien. Unter dieser Annahme ersieht man gleich, dass

$$\frac{[FeClJ^{\cdot}]}{n} \text{ und } \frac{[FeCl_2J]}{n}$$

eben so verschwindend klein wie $\frac{[FeCl_2]}{m}$ bezw. $\frac{[FeCl_3]}{m}$ sind. Die in anderen Ionengruppen enthaltene J′–Menge kommt hierbei nicht in Betracht, da sie gegenüber der in den erwähnten Ionengruppen enthaltenen vernachlässigbar ist. Also kann man sagen, dass die mit Fe··· gebundene J′–Menge gegenüber der freien vernachlässigt werden kann, gerade so wie es bei der mit Fe··· gebundenen Cl′–Menge gegenüber der freien der Fall ist. Man kann deshalb n in den obigen Ausdrücken als eine von der gesamten Jodidmenge allein abhängige allerdings derselben proportionale Grösse ansehen.

Wie ersichtlich sind die Konzentrationen J–Atom enthaltender Ionengruppen gegenüber denen solches nicht enthaltender verschwindend klein, also wird der Gleichgewichtszustand des $FeCl_3$ im Überschuss des NaCl durch Zusatz einer kleinen Menge von NaJ nicht beträchtlich beeinflusst. Die Konzentration des freien Fe··· a ist deshalb von dem Vorhandensein einer kleinen Jodidmenge als unabhängig anzusehen. a ist, wie schon oben erwiesen, in Gegenwart überschüssigen NaCl der gesamten Ferrisalzmenge proportional. Wir sind daher imstande, die gesuchte Geschwindigkeitsgleichung ohne weiteres zu schreiben:

$$v=[\{k_1K_{12}+k_2(K_{22}K_{11}+K_{31}K_{12})m+k_3(K_{42}K_{21}K_{11}+K_{51}K_{22}K_{11}+K_{51}K_{31}K_{12})m^2\}n+\{k_4K_{32}K_{12}+k_5(K_{52}K_{22}K_{11}+K_{52}K_{21}K_{12}+K_{71}K_{32}K_{12})\}n^2+k_6K_{72}K_{32}K_{12}n^3]a,$$

wobei k_1 usw. die Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Ionengruppen bezeichnen. Durch weitere Vereinfachung gewinnt man

$$v=(k_1a+k_2a^2+k_3a^3)b,$$

wabei a und b die Konzentrationen von NaJ bezw. $FeCl_3$ und k_1 usw. von a und b unabhängige Konstanten bezeichnen.

Die erhaltene Geschwindigkeitsgleichung hat offenbar dieselbe Form wie die oben auf S. 244 erhaltene, also führt die Annahme in

Bezug auf das elektrolytische Verhalten des Cl′ und J′ keine wesentliche Veränderung der Geschwindigkeitsgleichung herbei.

Eine ähnliche Erwägung lehrt uns noch folgendes:

NaJ, welches bei theoretischen Überlegungen benutzt worden ist, kann man im praktischen Falle durch KJ ersetzen, da die anzuwendende Menge sehr klein und K˙ von Na˙ elektrolytisch nicht sehr verschieden ist. Es sei hier noch zu betonen, dass die Reaktionsordnung des Ferrisalzes auch in hinreichendem Überschuss von anderen Salze als NaCl, etwa z. B. von Am_2SO_4 richtig erhalten werden kann. Hier kommt es nur darauf an, dass das Salz gegen Ferrisalz in Überschuss vorhanden ist, und dass das im Ferrisalz enthaltene Anion, z. B. Cl′ im $FeCl_3$ keinen beträchtlichen Einfluss auf die Gleichgewichte ausübt.

Catalytic Action of Reduced Copper on Acetophenone Oxime. (On Beckmann's Rearrangement, XII)

By

Shozo Yamaguchi.

(Received Dec. 12, 1923).

120 grm. of acetophenone oxime were passed with pure hydrogen over reduced copper heated at 200°, and 70 grm. oily substance with 1.5 grm. of some pasty stuff were obtained. In the progress of the reaction, the generation of ammonia gas was perceived, which indicates that hydrolysis of the oxime had occured.

A. ACIDIC SUBSTANCE.

1. Benzoic Acid.

In order to isolate the acidic substance from the oily reaction product, it was treated with ammonia, and then wash with water until the washings indicated neutral reaction to the test paper. The washings combined with alkaline solution, were acidified with dilute sulphuric acid, whereby the acidic substance separated which was then extracted with ether, dried with anhydrous sodium sulphate, and then the solvent distilled off.

The crystalline substance, thus obtained, amounting to 3.8 grm., was purified by recrystallisation from a hot aqueous solution. It consisted of white scaly crystals soluble in organic solvents and hot water, but scarcely in cold water, and melted at 121–122°, and yielded a silver salt from the ammonium salt solution and silver nitrate. The physical and chemical properties so far as the author studied agree with those of benzoic acid.

The insoluble part in an alkaline solution was dissolved in ether, and then treated with conc. hydrochloric acid to separate the neutral substance from the basic substance. A white crystalline material appeared between the etherial and acidic solutions, which when separated from solutions by filtration, was confirmed to be the hydrochloride of α-α-di-phenyl ethyl amine.

B. BASIC SUBSTANCES.

2. α-Phenyl Ethyl Amine.[1]

The acidic solution after being washed again with ether to remove neutral substances completely, was alkalined with caustic soda solution, the bases extracted with ether, and passed in vigorously wet carbon-dioxide gas, and then the aqueous solution was separated from the etherial solution. The operation for extracting basic substance with carbonic acid solution was repeated several times.

The carbonic acid-extracts were alkalined with caustic soda, and the free basic substance extracted with ether. On evaporating off the solvent, after it was dried with anhydrous sodium sulphate, there remained an oily substance which amounted to 4 grm. and boiled at 183–186°, 760 mm.

It gave on analysis the following results:

0.1152 grm. substance gave 0.3360 grm. CO_2 and 0.0391 grm. H_2O

0.1037 grm. substance gave 10.9 cc. of N_2 at 20°, 753.5 mm.

	C	H	N
Found	79.55	9.04	11.94
Calc. for $C_8H_9NH_2$	79.95	8.39	11.66

On standing in the air, it yielded a white amorphous carbonate which was easily soluble in alcohol and water, but scarcely in ether, and melted at 95–98° Its hydrochloride melted at 148–150°.

3. α-α- Di-phenyl Ethyl Amine[2].

---

[1] Ber. D. Chem. Ges., **19**, 1929. (1886); **23**, 2783 (1890).

[2] J. prack. Chem. (2) **77**, 5. (1908).

The etherial solution separated from the carbonate of α–phenyl ethyl amine, dried with anhydrous sodium sulphate, passed in dry hydrochloric acid gas, and white crystals separated, filtered and recrystallised from hot alcohol. The yield was 1.2 grm. It was soluble in hot alcohol and water. It did not melt below 250°.

On analysis, it gave the following results :

0.1626 grm. substance gave 8.6 cc. N_2 at 21°, 755.2 mm.

0.1848 grm. substance gave 0.1010 grm. of AgCl

0.1254 grm. substance gave 0.3356 grm. CO_2 and 0.0703 grm. H_2O.

	C	H	N	Cl
Found	72.99	8.06	6.00	13.52
Calc. for $(C_8H_9)_2NHHCl$	73.39	7.70	5.35	13.55

C. NEUTRAL SUBSTANCES.

The etherial solution supposed to contain neutral substances only, was evaporated to a syrup which was subjected to steam distillation and then extracted with ether. On evaporating the ether, there remained neutral substances amounting to 38 grm.

It was confirmed to consist largely of acetophenone and benzonitrile by subjecting it to the following treatments :

1. Reduction.

10 grm. of the sample were reduced with 18 grm. of metallic sodium in 100 c.c. boiling amylalcohol, and the solution acidified with hydrochloric acid and then subjected to steam distillation. From the distillate 6 grm. of oily substance were obtained, which was confirmed to be a mixture of methyl phenyl carbinol and the pinakone, which resulted from acetophenone by reduction. The nonvolatile substance remaining in the distilling flask was again distilled with steam, after being alkalined with caustic soda, and a basic oily substance was isolated from distillate, which boiled at 182–185°. The yield was 0.5 grm. It seems, in its properties, to be a mixture of benzylamine and α–phenyl ethyl amine.

2. Hydrolysis.

15 grm. of the sample were hydrolysed with alcoholic potash, and acetophenone was separated from the reaction product by steam distillation. The yield was 6 grm. The acidic substance, remained in the distillation flask was isolated by the usual process, which melted at 121°, and was confirmed to be benzoic acid by analysis. The yield was 1.5 grm.

0.1038 grm. substance gave 0.2652 grm. CO_2 and 0.0484 grm. H_2O

	C	H
Found	69.68	5.22
Calc. for $C_7H_6O_2$	68.84	4.96

3. Distillation.

13 grm. of the sample were subjected to fractional distillation under 755 mm. pressure:

B. p.	180–202°	202–205°	205–225°	Residue and Loss
Yield.	5 grm.	3 〃	2 〃	3 〃
B. p.	185–200°	200–205°	205–230°	Residue and Loss
Yield.	0.5 grm.	3.5 〃	2.0 〃	4.0 〃

The tarry residue in the distillation flask was confirmed to contain acetophenone oxime (M. p. 57–59°). It was also confirmed by chemical means that the first and second fractions consist largely of benzonitrile and acetophenone, and the third fraction is a mixture of acetophenone and its oxime.

Lastly, the pasty reaction product (1.5 grm.) was examined and only ammonium benzoate (M. p. 159–178°) was isolated.

Most careful study of the reaction products resulting from the interaction of acetophenone oxime and hydrogen at 200° in presence of reduced copper, isolated and identified the following substances:

- 120 grm. oxime
  - 1.5 grm. pasty substance
    - ammonium benzoate and
    - unknown substance
  - 70. grm. oily substance
    - acid ..... 1.8 grm. benzoic acid
    - bases 1.2 grm.
      - α–phenyl ethyl amine
      - α–α–di–phenyl ethyl amine
    - neutral substances 38. grm.
      - acetophenone
      - acetophenone oxime
      - benzonitrile

All of these compounds except the benzoic acid and a neutral substance which by hydrolysis yields benzoic acid, were already reported by A. Mailhe[1] to be obtained by the catalytic reduction of acetophenone oxime in presence of reduced copper or nickel, but in his research he never seems to have touched upon the formation of benzoic acid or benzonitrile. A. Angeli and L. Alessndri[2] have reported that acetophenone oxime is apt when stored to decomposed spontaneously into acetophenone, nitrogen, and ammonia, and this decomposition is facilitated in presence of copper oxide.

A. Kötz and Wunstorf[3], however, studying the thermal decomposition of acetophenone oxime, have concluded, that the oxime suffers the nitrile decomposition under the influence of heat but not the Beckmann change, yielding benzonitrile and benzoic acid. Recently, E. Beckmann and E. Bark[4] have reported that benzophenone oxime does not undergo the rearrangement by heating at about 200° in presence of metallic oxides such as calcium oxide, ferric oxide, mercuric oxide and alumina.

As a matter of fact, the acetophenone oxime by the action of the reduced copper and hydrogen at 200°, yielded the amines, benzoic acid and benzonitrile.

The author, therefore, ventures to express the opinion that the catalytic action of the reduced copper facilitates, on the one hand, the hydrogenation, and on the other, the formation of benzoic acid and benzonitrile, no matter what hypothesis for the explanation of the benzoic acid or nitrile-formation from the oxime may be proposed.

Sept. 1923. Laboratory of Organic-and Bio-Chemistry.

---

1 C. R. **140**, 1691 ; **141**, 113 (1905).
2 J. Chem. Soc., **104**, 913 (1913).
3 J. prak. Chem., (2). **88**, 519 (1913).
4 Ibid., (2). **105**, 108 (1923).

The Ultra-Violet Absorption Spectra of Some Derivatives of Naphthols.

By

Shigeru Komatsu, Bunkichi Masumoto and Shinichiro Kumamoto.

(Received Dec. 12, 1923)

Accounts[1] have already been given of the catalytic hydrogenation of α- and β-naphthols and their methyl ethers with respect to the effect of added atomic groups such as hydroxyl and methoxyl groups to the naphthalene molecule, and also to that of the spatial disposition of these groups.

The absorption spectra of naphthalene and its hydroxyl, halogen and nitro derivatives have been described by W. N. Hartley, by E. C. C. Baly and W. B. Tuck, and by J. E. Purvis.[2] Baly and Tuck have proposed a constitutional formula for naphthalene, from the comparison of the absorption spectra of naphthalene with those of dihydro- and tetrahydronaphthalenes.

The present investigation, in connection with our previous researches, was undertaken to examine how the absorption spectra of naphthalene would be affected by the added atomic groups, and also by the position in which they attached themselves to the naphthalene ring.

The substances, the authors have examined in their alcoholic solution, were the α- and β-naphthols, the α- and β-naphthyl methyl ethers and their ar-tetrahydro compounds. The methods of observation were as usual; the source of light was the iron spark, and the photographs were taken with the Féry spectrograph from Adam Hilger. The curves were plotted from the photographs in the usual way.

---

1 S. Komatsu and R. Nodzu: These Memoirs, **6**, 177 (1923); S. Komatsu and S. Kumamoto: Ibid., **7**, (1923).

2 W. N. Hartley: J. Chem. Soc., **87**, 685 (1885); J. E. Purvis: Ibid., **101**, 1315 (1912); E. C. C. Baly and W. B. Tuck: Ibid., **93**, 1902 (1908).

α- and β-Naphthols and α- and β-Tetrahydronaphthols.

α-naphthol shows four bands, namely, three narrow ones at 3100, 3200 and 3750, and a broad band with its head at about 3500, and β-isomer three bands, two narrow ones at about 3000 and 3250, and a broad one with the head at 3700. (Fig. 5) Their absorption curves differ from those described by Purvis of the same compounds ; there are in our case two more bands in α-compound and one more in β-one. When the absorption curves of naphthalene studied by Baly and Tuck[1] are compared with those of the naphthols, there is a general resemblance between these absorption curves, but there are some differences with respect to the position of the head and the form of the broad band as seen in Fig. 1, in the latter compounds the head is divided into two (in α only) and they are all shifted toward the visible region of spectra, and moreover, with respect to the intensity of absorption, namely, the narrow bands of naphthalene were affected hyperchromically by the introduction of the hydroxyl group in the molecule. When, however, compared with each other (α and β) the bands are widened out in the β-derivative, as noticed by Purvis[2].

In the hydrogenated compounds, showing three bands (3200, 3500 and 3700) in the α-compound, and four bands (3000, 3200, 3500 and 3700) in the β-isomer. By the introduction of hydrogen, the heads of the broad bands of naphthols are again shifted back to the ultra-violet regions of spectra, and the intensity of the narrow bands were lessened. The absorption curves of both isomers are quite similar to each other (Fig. 7), and moreover they resemble those of the naphthalene (Figs. 1, 3 and 5).

α- and β- Naphthyl Methyl Ethers and α- and β- ar-Tetrahydronaphthyl Methyl Ethers.

When the H atom of the OH group of naphtols was replaced by the methyl group, the absorption bands were increased ; in the α-

[1] Loc. cit.
[2] Loc. cit.

compound from 4 bands to 5 (3150, 3250, 3450, 3550, and 3800), and analogously in the β-one, from 3 bands to 4 (3050, 3200, 3550 and 3740).

The general forms of the absorption curves of α- and β-naphthyl erhers, however, show no marked difference from those of the corresponding naphthols (α and β). The only difference to be noticed when comparing α- naphthyl methyl ether with α-naphthol, is that the broad band of the latter with the head at 3460 is divided into two in the former, and a similar relation is also held in the case of the β-isomers, as will be seen in Figs. 5 and 6.

In hydrogenated methyl ethers, there are three absorption bands in the α-compound, but four in the β-isomer ; the number of bands in the α- compounds decreased from five to four by the hydrogenation, while in the β-isomers remaining constant. Such a relationship in the number of the absorption bands will be noticed in comparing naphthols with their hydrogenated compounds.

Consequently, the number of absorption bands and the form of the curves of α-naphthol are more like those of the α-naphthyl methyl ether than those of the β-naphthol, and the similarity is held among their hydrogenated compounds in this respect.

The addition of hydrogen to the non-substituted benzenoid nucleus of the naphthol molecule, exerts an influence on the absorption of the compounds to produce a hypochromic effect, especially on the position near to the visible region of the spectra.

SUMMARY.

1. The introduction of the hydroxyl group into naphthalene, converting it into α- and β-naphthols, was effected to break up the broader absorption band of naphthalene into two in the α-compound, and the origin of this band Baly and Tuck have attributed to the benzenoid portion of the naphthalene molecule.

2. The hydroxyl group has a hyperchromic and bathochromic effect on the absorption of naphthalene, and the bathochromic effect of this group on the broader absorption band was markedly in the α-compound.

3. By replacing the hydrogen atom of the hydroxyl group with the methyl group, there is no marked difference on the absorption curves of the naphthols and their derivatives, and the same relation has already been noticed by Hartley[1] in phloroglucinol and its trimethyl ether and by Baly and his co-oparators[2] in phenol and anisol, and other compounds. Consequently, the authors may suggest that differences in the nature and type of the absorption bands of naphthalene, its hydroxyl and methoxyl derivatives, are mainly due to the introduction of new linking –C–O– into the naphthalene molecule.

4. When naphthols are partially hydrogenated so as to become ar-tetrahydronaphthols, there appears again the hypochromic effect on the narrow bands of the naphthols, and a hypsochromic one on the broad bands, and the latter effect was especially noticeable in the α–compounds.

5. The narrow absorption bands of α-naphthyl methyl ether were so affected as to reduce from two to one by the partial hydrogenation to the non-substituted benzene nucleus of the naphthalene derivatives.

6. The effect of the added hydroxyl group and of hydrogen atoms on both the narrow and broad absorption bands of naphthalene are much more noticeable in the α–compounds than in the β–isomers.

7. The difference between the absorption curves of α– and β–compounds should be attributed to the spatial disposition of the substituted groups in the naphthalene molecule, namely, to the symmetry of the molecular strutcure.

Sept., 1923. Laboratory of Organic- and Bio-Chemistry.

---

[1] W.N.Hartley : J. Chem. Soc., **81**, 936 (1902).

[2] E. C. C. Baly : J. Chem. Soc., **85**, 1347 (1904) ; **87**, 1332 (1905).

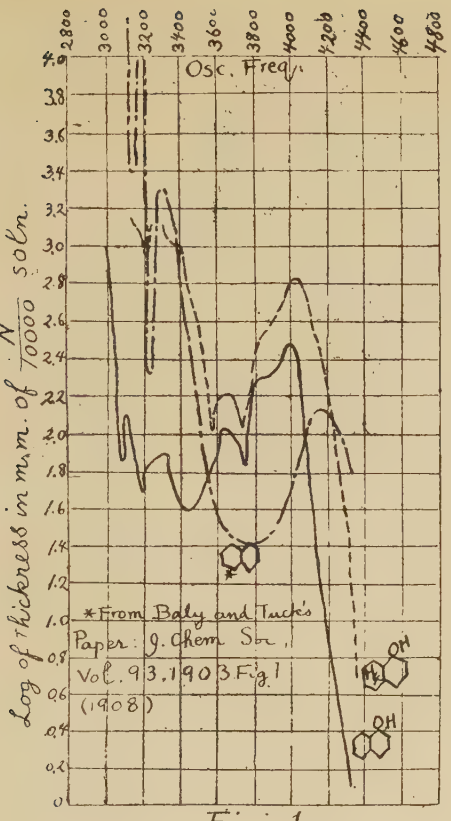
Osc. Freq.
Log of thickness in m.m. of N/10000 soln.
2800 3000 3200 3400 3600 3800 4000 4200 4400 4600 4800
*From Baly and Tuck's Paper: J. Chem Soc. Vol. 93, 1903 Fig. 1 (1908)
OH
OH

Fig. 1.

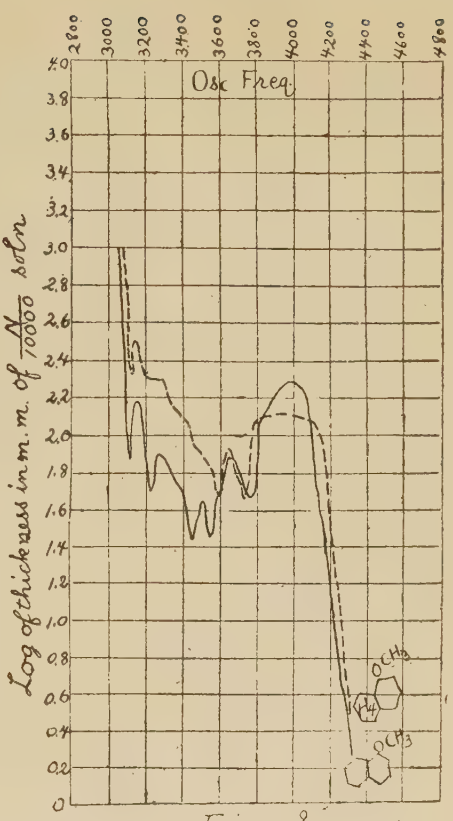

Fig. 2.

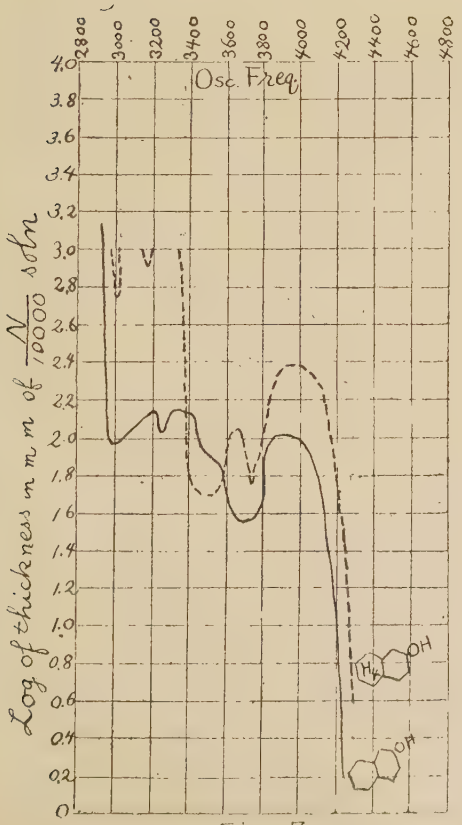

Fig. 3

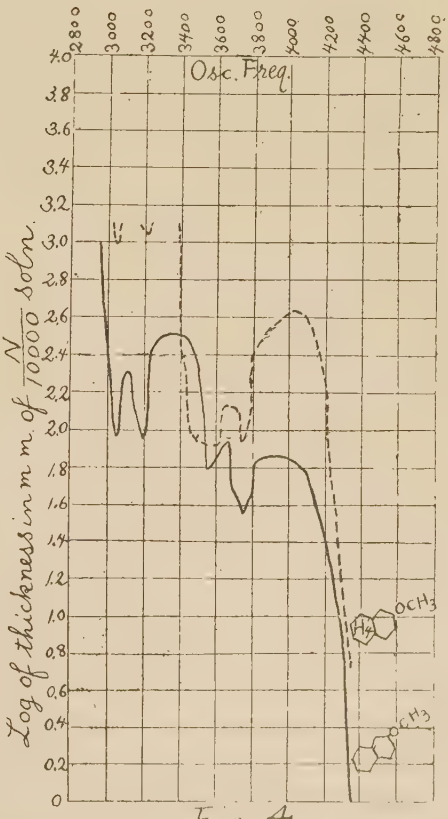

Fig 4.

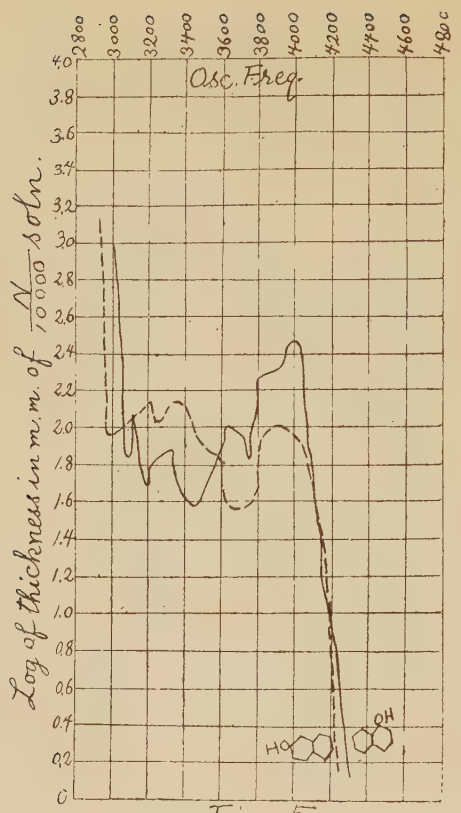

Fig. 5.

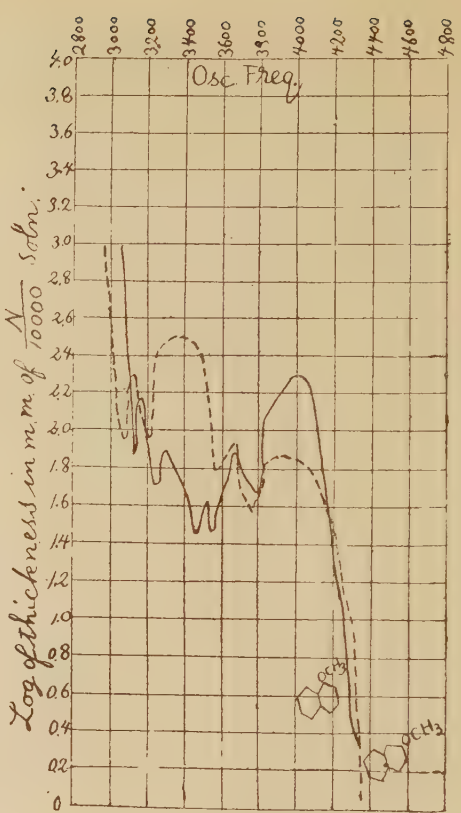

Fig 6

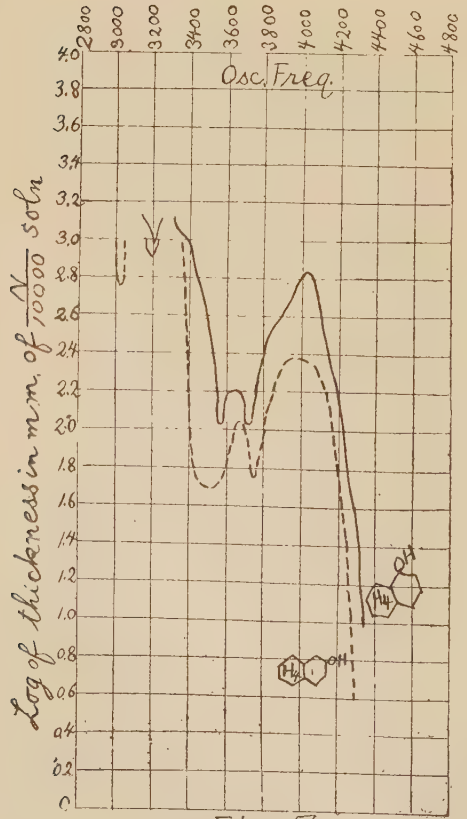

Fig. 7.

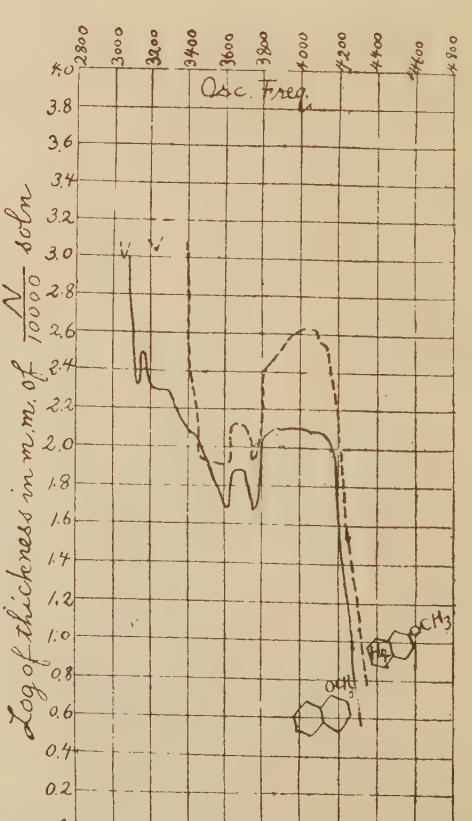

Fig. 8.

Studies on Catalytic Action, VII. Catalytic Action of Reduced Copper on Acetaldehyde.

By

Shigeru Komatsu and Masao Kurata.

(Received January 30, 1924).

The polymerisation of acetaldehyde into paraldehyde, as studied by Kekulé and Zincke[1] and also by other chemists[2], was usually accomplished by the aid of heat or the presence of a catalyst. Metaldehyde can only be obtained from acetaldehyde by adding a catalytic agent and cooling to a low temperature, and paraldehyde always accompanied in a greater quantity.

From the behavior of acetaldehyde on heating[3], decomposing into carbon monoxide and methane with a second reaction to some extent yielding ethylene, oxygen, acethylene and benzene, it seems its polymerisation at high temperature will not be attainable.

As a matter of fact, W. Ipatiew[4] has succeeded in getting paraldehyde from acetaldehyde by heating at 360° in presence of alumina, and Sabatier and Gaution[5] have observed that acetaldehyde when heated at 360° in presence of thoria tends to polymerize into crotonic aldehyde and other substances.

---

1 Lieb. Ann., **162**, 145 (1872).

2 W. R. Orndorff and J. White: Amer. Chem. J. **16**, 50 (1894).

3 M. Berthelot and E. Jungfliesh: Traité elémentaire d. chimie orgn. 1,487 (1908); J. Nef: Lieb. Ann., **318**, 198 (1901); W. A. Bone and H. L. Smith: J. Chem. Soc., **87**, 913 (1905); E. Peytral: Bull. soc. chim., (4), **27**, 34 (1920).

4 Chem. Z., II, 87 (1900)

5 C. R., **166**, 632 (1918).

According to Louguinine's data[1] for the heat of combustion of acetaldehyde, paraldehyde and metaldehyde, the latter substance in the same manner with paraldehyde, can be obtained from acetaldehyde at high temperature.

Accounts of the relation between acetaldehyde, paraldehyde and metaldehyde from the point of view of phase rule, were discussed by H. W. B. Roozeboom[2], by W. D. Bancroft[3], by R. Hollmann[4] and by A. Smits and H. L. de Leeuw[5], and the last named authors especially have settled this termolecular pseudo-ternary system and also confirmed triple point of metaldehyde to be 246.2°.

Consequently, the authors came to believe that there should be a way of getting metaldehyde, if one could find a catalytic agent which should bring a relatively rapid change of acetaldehyde into metaldehyde and a relatively slow change of the latter into paraldehyde.

40 grm. pure acetaldehyde B. p. 22–27° from Merck, were passed on reduced copper heated at 300°, during an interval of $2\frac{1}{2}$ hours, and a clear liquid reaction product with some water and needle crystal was obtained. It amounted to 32 grm. and showed an acid reaction to a litmus paper.

1. Metaldehyde.

The needle crystals separated from the liquid by filtration, were recrystallized from benzene solution and amounted to 0.2 grm.

It was insoluble in water, but readily soluble in hot alcohol, and sublimes without melting and passes into acetaldehyde on heating. It did not act to reduce on ammonical silver solution.

Analytical figures : C=54.55 ; H=9.32 agree with C=54.52 ; H=9.15 for metaldehyde $(C_2H_4O)_3$.

---

1 C. R., **108**, 620 (1889).
2 Z. Phy. Chem., **28**, 659 (1899).
3 J. Phy. Chem., **5**, 182 (1901).
4 Z. Phy. Chem., **43**, 153 (1903).
5 Ibid., **77**, 269 (1911).

On distilling 5 times, the filtrate was divided into the following 4 fractions :

1.	23– 28°	17	grm.
2.	100–122°	0.6	,,
3.	122–130°	3.7	,,
4,	residue	0.3	,,
		21.6	,,

From the residue 0.1 grm. of pure metaldehyde was obtained.

2. Paraldehyde.

The third fraction consisted mainly of the fraction B. p. 123–124°, which was confirmed to be paraldehyde by determination of its physical constants and also by elementary analysis :

$C=50.40$; $H=9.31$; $d_{4^\circ}^{25^\circ}=0.9906$; $n_D^{25^\circ}=1.4016$.

3. Crotonic aldehyde.

A substance which behaves like crotonic aldehyde toward the reducing agents, bromine water and potassium permanganate, was observed to consist of the main portion of the second fraction. An oxime obtained from the fraction by the action of hydroxylamine, which is similar in its properties to crotonic aldehyde.

It was shown experimentally that acetaldehyde on passing on reduced copper heated at 300°, was transformed into paraldehyde and metaldehyde, together with some crotonic aldehyde, and this extraordinary result relating to the formation of metaldehyde from acetaldehyde at high temperature can be accounted for the theory mentioned above.

Oct. 1923, Laboratory of Organic–and Bio–Chemistry.

Vol. VII, No. 4, Published June 15th, 1924

Price - - - Yen 2.30

These Memoirs are on sale at

MARUZEN COMPANY, LTD.

TOKYO, OSAKA, KYOTO, NAGOYA, YOKOHAMA, FUKUOKA & SENDAI.

大正十三年六月十日印刷

大正十三年六月十五日發行

編纂兼發行者　京都帝國大學理學部

印刷者　飯田彌之助

大阪市西區土佐堀通四丁目八番地

印刷所　株式會社三有社

大阪市西區土佐堀通四丁目八番地

賣捌所　丸善株式會社

東京、大阪、京都、名古屋、横濱、福岡、仙臺

CONTENTS.

Projective Differential Geometry of Non-Developable Surfaces, II.
By Jôyô Kanitani. 169

On the Reduction of Ideals.
By Masazo Sono. 191

Über die Kinetik der Ionenreaktion zwischen Ferri- und Jodion.
Von Nobuji Sasaki. 205

Catalytic Action of Reduced Copper on Acetophenone Oxime. (On Beckmann's Rearrangement, XII)
By Shozo Yamaguchi. 281

The Ultra-Violet Absorption Spectra of Some Derivatives of Naphthols.
By Shigeru Komatsu, Bunkichi Masumoto and Shinichiro Kumamoto. 287

Studies on Catalytic Action, VII. Catalytic Action of Reduced Copper on Acetaldehyde.
By Shigeru Komatsu and Masao Kurata. 293